



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

셀룰로오스 나노피브릴 특성에 따른
도공지의 배리어 적성 연구

Study on Barrier Properties of the Coated Paper
Depending on Characteristics of Cellulose Nanofibrils

2018년 08월

서울대학교 대학원

산림과학부 환경재료과학전공

박 희 태

셀룰로오스 나노피브릴 특성에 따른 도공지의 배리어 적성 연구

지도교수 윤 혜 정

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함
2018 년 05 월

서울대학교 대학원
산림과학부 환경재료과학전공
박 희 태

박희태의 농학석사 학위논문을 인준함
2018 년 06 월

위 원 장 _____ 이 학 래 (인)

부위원장 _____ 윤 혜 정 (인)

위 원 _____ 최 인 규 (인)

초록

최근 천연 소재나 생분해성이 우수한 소재들에 대한 관심이 증가하면서 패키징 소재는 기존 석유화학계 소재에서 친환경 소재로 대체되고 있는 추세이다. 패키징 소재 중에서도 종이는 두 번째로 큰 규모를 가지고 있으며 종이는 생분해성, 재활용성이 뛰어나고 친환경적이라는 장점이 있다. 그러나 수분이나 수증기에 대한 저항성이 좋지 않다는 단점이 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 방안이 필요하다. 본 연구에서는 생분해성이 우수하고 친환경 소재로 각광받고 있는 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibrils, CNF)을 배리어 코팅제로 사용하여 지류 포장재의 단점을 극복하고 배리어 특성을 향상시키고자 하였다. 본 연구에서는 원지 특성, 셀룰로오스 나노피브릴의 특성, 도공 조건 등을 다르게 하여 도공 적성과 도공지의 배리어 특성에 영향을 미치는 인자를 구명하고 셀룰로오스 나노피브릴 도공을 통하여 배리어 적성을 지니는 지류 포장재 개발을 목적으로 하였다.

본 연구에서는 표백크라프트펄프 및 미표백크라프트펄프를 사용하였으며 그라인더를 사용하여 CNF와 리그노셀룰로오스 나노피브릴(lignocellulose nanofibrils, LCNF)을 제조하였다. 또한 카르복시메틸화와 실란화를 사용하여 카르복시메틸화 CNF(carboxymethylated-CNF, CM-CNF) 및 소수화 CNF(hydrophobised-CNF, H-CNF)를 제조하였다. 이렇게 제조한 특성이 다른 CNF를 종이 기재 위에 도공하여 도공지의 구조적, 기계적, 배리어 특성을 살펴보았다. 어플리케이션의 갭 사이즈를 조절하여 도공량을 다르게 하였고, 배리어 특성으로는 걸리 투기도, 콕 사이즈도, 수분투과율(water vapor transmission rate, WVTR), 산소투과율(oxygen transmission rate, OTR)을 평가하였다.

펄프 종류와 CNF 개질 방법에 따라 형태학적 특성, 점도 및 표면 화학적 특성은 상이하였다. 나노피브릴의 평균 폭은 CM-CNF가 가장 작았으며(약 15 nm) LCNF가 가장 큰 폭(약 68 nm)을 지녔다. CM-CNF 현탁액이 가장 작은 폭과 높은 저전단 점도를 지녔으며 소수성이 높은

H-CNF가 가장 높은 표면 물 접촉각을 나타내었다. CNF의 종류에 따라 동일한 도공 조건에서 도공량에 차이가 있었으며 저전단 점도가 가장 높은 CM-CNF의 도공량이 가장 낮았다.

CNF의 특성 차이는 도공지의 특성에도 영향을 미쳤다. 결리 투기도는 CM-CNF 도공 시 가장 크게 증가하였으며 CM-CNF가 투기도를 감소시키는데 가장 효과적이었다. 콧 사이즈도는 10 g/m^2 도공 시 약 10 g/m^2 까지 감소하며 매우 우수한 내수성을 나타내었다. 특히 H-CNF가 가장 효과적으로 콧 사이즈도를 감소시켰다. 수분투과율(WVTR)은 도공량이 증가함에 따라 최대 65%까지 감소하였으며 산소투과율(OTR)은 90% 이상 감소하였다. CNF의 소수성은 수분 흡수에 대한 배리어 형성에 가장 큰 영향을 미치는 인자였으며, CNF의 형태학적 특성이 산소투과율 및 투기도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 사료되었다. 즉 폭이 가장 작은 CM-CNF가 산소투과율과 투기도를 가장 효과적으로 감소시켰다.

본 연구에서는 CNF의 특성 중 각각의 배리어 특성에 영향을 미치는 인자를 구명하였으며 배리어 특성을 발현할 수 있는 최적 도공량을 제시하였다. 또한 물, 수증기, 산소 등 다양한 물질들에 대한 배리어 성능을 평가함으로써 사용 목적에 알맞은 배리어 특성을 나타낼 수 있는 도공 조건 및 CNF 제조 조건을 제시하였다. 이상의 연구 결과를 통해 CNF를 친환경 배리어 코팅제로 사용할 수 있다는 가능성을 볼 수 있었으며 종이 기재 위 CNF 도공을 통해 친환경 포장재 제조가 가능할 것으로 판단되었다.

주요어 : 셀룰로오스 나노피브릴, 지류 포장재, 도공량, 도공적성, 배리어 특성, 배리어 코팅제

학 번 : 2016-23476

목 차

1. 서 론	1
2. 연 구 사	3
2.1 패키징 소재의 변화 및 지류 패키징 산업	3
2.2 셀룰로오스 나노피브릴 특성 및 개질 연구	5
2.3 셀룰로오스 나노피브릴의 배리어 특성 연구	7
3. 재료 및 방법	9
3.1 공시재료	9
3.1.1 공시 펄프	9
3.1.2 도공 원지	10
3.2 실험 방법	11
3.2.1 셀룰로오스 나노피브릴(Cellulose nanofibrils, CNF) 제조 및 개질	11
(가) 펄프 종류를 달리한 CNF 제조	11
(나) 카르복시메틸화 CNF 제조	12
(다) 소수화 CNF 제조	13
3.2.2 셀룰로오스 나노피브릴의 특성 평가	14
3.2.3 셀룰로오스 나노피브릴의 도공	15
3.2.4 도공지의 특성 평가	16
(가) 구조적 특성	16
(나) 기계적 특성	17
(다) 배리어 특성	18

4. 결과 및 고찰	20
4.1 셀룰로오스 나노피브릴의 특성	20
4.2 셀룰로오스 나노피브릴의 도공적성	26
4.3 셀룰로오스 나노피브릴 도공지의 특성	30
4.3.1 구조적 특성	30
4.3.2 기계적 특성	45
4.3.3 표면화학적 특성	48
4.3.4 배리어 특성	51
(가) 콥 사이즈도(Cobb value)	51
(나) 수분투과율(water vapor transmission rate, WVTR)	56
(다) 산소투과율(oxygen transmission rate, OTR)	58
5. 결론	60
참고문헌	62
Abstract	69

List of Tables

Table 1. Properties of linerboard and woodfree base paper	10
Table 2. Average width of cellulose nanofibrils and grinding pass number	21
Table 3. Gurley air permeability of CNF and CM-CNF coated paper (about 6 g/m ² coat weight)	44

List of Figures

Fig. 1. Bleached kraft pulp(left) and unbleached kraft pulp(right). ..	9
Fig. 2. Cellulose nanofibrils(CNF, left) and lignocellulose nanofibrils (LCNF, right).	11
Fig. 3. Cellulose nanofibrils(CNF, left) and carboxymethylated- cellulose nanofibrils (CM-CNF, right).	12
Fig. 4. Chemical structure of methyltrimethoxysilane (MTMS).	13
Fig. 5. Cobb size tester.	18
Fig. 6. Water vapor trasmission rate (WVTR) tester.	19
Fig. 7. FE-SEM image of CNF(left) and CM-CNF(right).	21
Fig. 8. Lignin content of UKP and BKP.	23
Fig. 9. Water contact angle of CNF film and LCNF film.	23
Fig. 10. Low shear viscosity of CNF suspension.	24
Fig. 11. Low shear viscosity of various CNF suspensions (1.0% suspension).	25
Fig. 12. Coat weight of CNF by rod coating.	27
Fig. 13. Coat weight of CNF on linerboard(left) and woodfree base paper(right) by triple coating.	27
Fig. 14. Coat weight of various types of CNF on linerboard.	29
Fig. 15. Coat weight of various types of CNF on woodfree base paper.	29
Fig. 16. Thickness of linerboard(left) and woodfree base paper (right) by CNF coating.	31
Fig. 17. Density of linerboard(left) and woodfree base paper (right) by CNF coating.	31
Fig. 18. PPS roughness of linerboard(above) and woodfree base paper(below) by CNF coating.	33
Fig. 19. Surface images of CNF-coated linerboard.	35
Fig. 20. Surface images of CNF-coated woodfree base paper.	35
Fig. 21. Surface images of CNF-and CM-CNF-coated linerboard. ..	37

Fig. 22. Surface images of CNF-and CM-CNF-coated woodfree base paper.	37
Fig. 23. Cross section images of CNF-and CM-CNF-coated paper.	38
Fig. 24. Cross section image by EDS (Si, left) and Si mass content (right).	40
Fig. 25. Silica distribution across of the coated paper.	40
Fig. 26. Gurley air permeability of linerboard(upper) and woodfree base paper(lower) by CNF coating.	42
Fig. 27. Gurley air permeability of coated linerboard depending on CNF types (about 6 g/m ² coat weight).	44
Fig. 28. Tensile strength of linerboard(upper) and woodfree base paper(lower) by CNF coating.	46
Fig. 29. Bending stiffness of linerboard(left) and woodfree base paper(right)by CNF coating.	47
Fig. 30. Water droplet on CNF(left)- and H-CNF(right)-coated woodfree base paper.	48
Fig. 31. Contact angle of CNF-and H-CNF-coated woodfree base paper.	50
Fig. 32. Contact angle of CNF-and H-CNF on woodfree base paper depending on coat weight.	50
Fig. 33. Images of linerboard after 10 seconds after pouring water in Cobb test.	52
Fig. 34. Images of linerboard after 10 seconds after pouring water in Cobb test(CNF and CM-CNF coating).	52
Fig. 35. Cobb value of linerboard by CNF coating.	55
Fig. 36. Cobb value of woodfree base paper by CNF coating.	55
Fig. 37. Water vapor transmission rate of linerboard by CNF coating.	57
Fig. 38. Water vapor transmission rate of woodfree base paper by CNF coating.	57
Fig. 39. Oxygen transmission rate of linerboard by CNF coating. ..	59

Fig. 40. Oxygen transmission rate of woodfree base paper by CNF coating.	59
--	----

1. 서론

최근 환경 오염 문제와 재활용 문제가 심각하게 대두되면서, 현재 주로 사용되고 있는 기존의 석유화학계 소재 대신 친환경 소재에 대한 관심이 증가하고 있다. 따라서 소재의 친환경성이나 생분해성, 재활용성, 원료의 지속생산성 등의 성능은 매우 중요한 요소로 꼽히고 있다. 패키징 소재는 제품을 물리적 충격으로부터 보호하거나 열화로부터 보존해야 하며 소비자의 구매 의지를 높여야 한다. 특히 식품용 포장용지의 경우 외부로부터 유입되는 수분, 산소 및 기타 물질이 내부로 투과하는 것을 억제할 수 있는 배리어 특성이 필수적이다. 패키징 소재로는 종이, 금속, 플라스틱 등 다양한 소재가 사용되고 있으며 그 중에서도 종이는 포장 산업에서 31%를 차지하며 플라스틱에 이어서 두 번째로 큰 규모를 가지고 있다. 종이는 가격이 저렴하고 생분해성, 재활용성이 뛰어나며 친환경적이라는 장점이 있다. 그러나 수분이나 수증기에 대한 저항성이 약하며 상대적으로 배리어 특성이 낮다는 단점이 있다. 이러한 단점이 성능 개선 또는 적절한 배리어 코팅을 통하여 극복된다면 종이를 친환경 고기능성 패키징 소재로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

배리어 특성을 가지는 친환경적인 소재로는 대표적으로 PLA (polylactic acid)나 PHB(poly-3-hydroxybutyrate), 전분 등이 있다. 이러한 소재들은 종이 기재 위에 도공 시 우수한 산소투과저항성을 나타낸다는 연구 결과가 있었다¹⁾. 또한 이러한 친환경 소재들은 기존의 PE (polyethylene)나 PVDC(polyvinylidene chloride) 등과 비교하여 우수한 산소투과저항성을 지니고 있지만 수분투과저항성은 크게 우수하지 못하였다¹⁾. 현재 널리 이용되고 있는 대부분의 방습 포장용지는 주로 PE을 라미네이팅 처리하는 방법으로 제조되고 있으며 친환경성을 확보하기 위해 라텍스 코팅 방법 또한 고려되고 있다. 이들 재료는 모두 방습성 부여 측면에서 매우 우수하지만, 석유화학계 화합물이기 때문에 생분해가

어렵고 친환경적이지 못하다는 단점이 있다.

따라서 PE나 PVDC 등과 같은 석유화학계 원료를 이용하여 부여하던 배리어 특성을 친환경 소재로부터 얻고자하는 노력이 진행 중이며 최근 친환경 소재로서 셀룰로오스 나노피브릴(Cellulose nanofibrils, CNF)이 관심을 받고 있다. 셀룰로오스 나노피브릴은 지속생산 가능하고 생분해가 가능한 천연 유기 고분자 물질이며²⁾ CNF는 폭이 100 nm 미만이고 길이가 수 μm 인 특징을 가지고 있다. 종횡비가 매우 크고 비표면적이 높으며, 강도적 성질이 우수한 것으로 알려져 있으며, 생분해성이 우수하며 높은 인장 지수를 가진다^{3,4)}. 또한 셀룰로오스 나노피브릴은 다양한 화학적 처리 가능성까지 가지고 있기 때문에 셀룰로오스 나노피브릴의 개질을 통해 다양한 성질을 부여할 수 있다.

CNF 자체 필름에 대한 배리어 특성을 연구한 문헌은 많이 있었으며 CNF 필름의 경우 수분투과율이 PE 등과 비교했을 때는 다소 높지만 산소투과에 대한 배리어 특성은 우수하였다. 그러나 CNF를 종이 위에 도공하여 배리어 특성을 평가한 연구는 많지 않았으며, CNF를 종이 위에 도공한 연구의 경우 CNF 도공량에 따른 투기도와 사이즈도 수준의 배리어 특성만을 평가하였다. 또한 기존 연구는 CNF 특성 차이에 따른 도공지의 배리어 특성은 평가하지 않았다. 따라서 셀룰로오스 나노피브릴을 종이 위의 배리어 코팅제로 사용하기 위해서는 더 많은 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 제지 및 패키징 산업 적용을 주요 타겟으로 하여 특성이 상이한 셀룰로오스 나노피브릴을 종이 위에 도공한 후 도공적성과 도공지의 배리어 특성을 평가함으로써 도공지의 배리어 특성에 영향을 주는 주요 인자를 탐색하고자 하였다. 이를 통해 셀룰로오스 나노피브릴의 배리어 코팅제로서의 활용 가능성을 평가하고 궁극적으로 친환경 지류 포장재 제조의 기반을 마련하고자 하였다.

2. 연구사

2.1 패키징 소재의 변화 및 지류 패키징 산업

기존의 패키징 소재는 대부분 석유화학계 기반의 소재를 사용하였으나 최근 친환경적이고 생분해성이 가능하며, 고기능성을 가진 패키징 소재에 대한 개발 필요성이 대두되고 있다. 중국의 환경 규제 및 재활용에 대한 관심 증대로 인하여 친환경 배리어 코팅제에 대한 관심 또한 증가하고 있으며 재활용성과 생분해성이 뛰어나고 가격이 저렴한 지류 포장재가 주목받고 있다. 특히 지류 포장재는 포장 산업에서 플라스틱에 이어 두 번째로 큰 규모를 가지고 있기 때문에 친환경 고기능성 지류 패키징 소재는 충분히 경쟁력있는 패키징 소재이다.

지류 패키징은 주로 식품 포장재, 골판지 상자 등으로 많이 사용되는데 인스턴트 커피나 감자칩같은 건조된 음식들의 경우 함수율은 약 3%이며 높은 수분투과저항성을 요구한다⁵⁾. 수분투과저항성을 향상시키기 위한 방법으로는 PE나 PET를 라미네이팅하는 방법이 사용되고있으며 PVDC를 종이에 디스퍼전 코팅하는 방법 등이 사용되고 있다⁵⁾. 그러나 이러한 석유화학계 소재들은 재활용성이나 생분해성이 낮다는 단점이 있다. 생산량과 재활용되는 양을 비교해보면 HDPE(high density polyethylene)는 재활용되는 양이 10% 이하였으며 LDPE(low density polyethylene)는 생산되는 양의 약 1/30 만이 재활용되었다⁶⁾. 이러한 석유화학계 소재들의 단점을 극복하기 위하여 bio-based 소재들이 소개되고 있으며 대표적으로 PLA나 PHB, 전분 등이 있다. PLA 등과 같은 bio-based 소재는 필름으로 제조하여 연포장재로 많이 사용되고 있으며, PLA나 PHB 등은 PE와 같은 석유화학계 소재와 비교하여 충분히 우수한 산소투과율을 가진다는 연구 결과가 보고된 바 있다¹⁾. 그러나 수분투과율(Water vapor transmission rate, WVTR)은 석유 화학계 기반 물질

들과 비교했을 때 우수한 성능을 보이지는 못하였다¹⁾.

또한 새로운 친환경 배리어 코팅제에 대한 관심이 대두되었다. 지류 패키징 소재의 배리어 코팅제로 사용하기 위하여 우수한 배리어 특성을 가지면서도 친환경적인 소재로서 셀룰로오스 기반의 나노 물질인 셀룰로오스 나노피브릴을 사용하는 연구가 있었다⁷⁾. 유럽에서는 European Project SUNPAP- FP7이라는 프로젝트를 진행하고 있으며 이를 통해 셀룰로오스 나노피브릴에 대한 산업을 스케일업 하고자 연구하고 있다. 이러한 프로젝트에서 볼 수 있듯이 세계적으로 셀룰로오스 나노피브릴에 대한 관심은 증가하고 있으며 패키징 소재에 초점을 맞추어 셀룰로오스 나노피브릴의 패키징 소재로의 활용에도 관심을 가지고 있다.

일본의 동경대는 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers(TOCN) 제조 연구를 진행하고 있으며⁸⁾, 일본의 제지업체와의 공동 연구를 통해 실용화 가능성을 탐색하고 있다. 북미의 경우도 셀룰로오스 나노피브릴에 대한 연구는 매우 폭넓게 이루어지고 있다.

2.2 셀룰로오스 나노피브릴 특성 및 개질 연구

셀룰로오스 나노피브릴은 다양한 분야에서 활용할 수 있으며 특히 배리어 특성이 우수하여 패키징 분야에서의 활용 잠재력이 높다. 셀룰로오스 나노피브릴은 그라인더나 고압 호모게나이저 등의 기계적인 방법을 통해 제조되며 제조 방법에 따라 그라인더 및 호모게나이저 통과 횟수, 에너지 소비량, 작업 용이성에서 차이를 보였다⁹⁾. 이러한 차이로 인하여 셀룰로오스 나노피브릴 제조 방법에 따라 특성 및 도공 적성이 달라질 수 있다. 또한 CNF를 도공하기 위하여는 CNF 현탁액의 점도 등과 같은 유변 특성이 중요하다. 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액은 shear thinning 현상을 나타내며 도공 시 발생하는 shear rate가 높아짐에 따라 점도는 감소하는 경향을 나타내었다¹⁰⁾. 계면활성제 및 코팅칼라용 윤활제 등과 같은 첨가제를 사용하여 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액의 점도 및 항복점, 저장탄성계수 등과 같은 유변 특성을 개질시킨 연구 결과도 보고된 바 있다¹¹⁾. 셀룰로오스 나노피브릴 개질을 위한 화학적 전처리로는 대표적으로 카르복시메틸화(carboxymethylation) 전처리나 TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl radical) 전처리가 있다^{8,12-14)}.

소수화 처리의 경우 MFC 표면을 아세틸화시켜 기계적 물성이 좋아졌다는 연구¹⁵⁾가 있었으며, PLA 등과 복합재를 형성하여 셀룰로오스 나노피브릴 투입량에 따른 물성 변화를 평가한 연구^{16,17)}도 보고된 바 있다. 특히 소수화의 경우 CNF 필름의 표면 접촉각이 커지게 되며¹⁸⁾, 아세틸화 외에도 실란화(silylation) 방법을 통하여 셀룰로오스 나노피브릴의 표면을 소수화시킬 수 있었다. CNF를 필름으로 제조하여 표면 소수화 정도를 연구한 결과가 Andresen 등¹⁹⁾의 연구를 통하여 보고되었다. 다양한 실란을 사용한 실란화 연구들이 존재하였으며 대표적으로 Zhang 등²⁰⁾이 연구한 MTMS(methyltrimethoxysilane)을 사용한 실란화 방법이 있다. Zhang 등은 나노셀룰로오스를 스펀지 형태로 만들어 표면을 실란화하였으며 MTMS는 수계에서 반응시킬 수 있기 때문에 에탄올과 같은 유기

용매를 쓰지 않아도 된다는 장점이 있었다. Zanini 등²⁰⁾은 CNF를 에어로젤 형태로 만들었으며 실란화 조건을 확립하기 위하여 반응 시간 및 온도 조건을 변화시켜 연구하였다. 여러 반응 조건 중 70℃에서 1시간 동안 반응시켰을 때 가장 소수화 효과가 우수하다는 결과를 얻었다. 또한 실란화 처리 후 실란화 정도를 평가하기 위하여 FT-IR이나 XPS, NMR 등을 사용한 연구들이 있었다^{19,22)}. 또한 실란화 처리를 했을 때 유기 용매 내에서의 셀룰로오스 나노피브릴의 분산에 대한 연구 결과²³⁾가 있으며, 이 밖에도 셀룰로오스 나노피브릴을 양이온성으로 개질하는 연구²⁴⁾ 또한 보고된 바 있다.

CNF의 개질 방법으로 소수화 뿐만 아니라 카르복시메틸화 및 TEMPO와 같은 화학적 전처리가 있다. 카르복시메틸화 전처리는 수산화나트륨(NaOH) 및 클로로아세트산(monochloroacetic acid)과의 반응을 이용하여 셀룰로오스의 -OH기를 카르복시메틸기(-CH₂COOH)로 치환하여 셀룰로오스 섬유 표면에 음이온성을 부여할 수 있다. 이러한 처리를 통하여 그라인더 통과 횟수를 줄임으로써 셀룰로오스 나노피브릴 제조가 더 쉬워질 수 있으며¹³⁾ 높은 점도의 carboxymethylated-cellulose nanofibrils(CM-CNF)을 제조할 수 있다²⁵⁾. Eyholzer 등²⁶⁾은 카르복시메틸화 전처리를 water-redispersible 성질을 지니는 CNF 파우더를 만들기 위하여 사용하기도 하였다. 또한 카르복시메틸화 전처리 후 호모게나이징 횟수가 증가함에 따라 CNF 필름의 불투명도가 감소하였다는 연구 결과가 있었다²⁷⁾. 이러한 연구 결과들은 카르복시메틸화 전처리를 통하여 특성이 상이한 CNF를 제조할 수 있다는 것을 보여준다.

TEMPO 처리를 할 경우 NaClO의 양을 조절함으로써 중합도와 카르복실기 함량을 조절할 수 있었으며 NaClO 양이 많아질수록 길이가 감소한다는 연구²⁸⁾가 있었다. 또한 산 가수분해 후에 TEMPO 처리를 할 경우 더 작은 길이의 TOCN(TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils)을 얻을 수 있었다²⁷⁾.

2.3. 셀룰로오스 나노피브릴의 배리어 특성 연구

기계적 처리를 통해 제조되는 셀룰로오스 나노피브릴(CNF)은 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)과는 다르게 길고 유연한 나노입자이며, 폭은 수십 나노미터, 길이는 수 마이크로미터의 크기를 가진다^{29,30)}. 또한 결정 영역과 비결정영역이 혼재된 상태이며, TEMPO 처리나 산 가수분해를 사용하여 제조한 마이크로피브릴의 경우 약 150 GPa 의 탄성 계수를 가지는 것으로 보고되었다³¹⁾. 셀룰로오스 나노피브릴은 반복적인 기계적 처리를 통해 제조되며 사용 목적에 맞는 제조 조건을 선정하여야 한다.

CNF의 특징으로는 높은 종횡비를 들 수 있으며 이를 통하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다^{32,33)}. 또한 CNF로 제조한 필름이 기존의 셀룰로오스 아세테이트를 사용한 필름보다 투과성은 유지하면서 훨씬 나은 기계적 특성을 가졌다고 알려졌으며 교토 대학의 연구진들은 투명하면서도 강도가 높은 셀룰로오스 나노피브릴 필름을 만들었다³⁴⁻³⁶⁾. 이와 같은 특징을 지닌 CNF는 약 63%의 결정 영역을 포함하고 있는데 이는 상당히 높은 수치이며, 섬유 간의 수소결합을 형성하여 패킹 및 밀도가 높아지는 경향이 있다³⁷⁾. 또한 CNF가 필름 형태로 만들어질 때 이러한 특성이 기체와 액체에 대하여 강한 배리어 특성을 부여할 수 있다는 연구 결과가 있었다³⁸⁾.

이처럼 CNF 필름에 대한 배리어 특성 연구는 많이 존재하였다. MFC(microfibrillated cellulose)를 사용하여 50% RH 조건에서 셀룰로오스 나노피브릴 필름이 가지는 배리어 특성을 연구한 결과, MFC 필름이 $17.8 \text{ ml m}^{-2}\text{day}^{-1}$ 의 산소투과율 값을 가진다는 결과가 보고되었다³⁹⁾. 또한 Aulin 등³⁷⁾의 연구에서 카르복시메틸화 전처리를 한 MFC 필름이 $0.0006 \text{ cm}^3\cdot\mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{kPa})$ 의 산소투과율을 지닌다고 보고된 바 있다. 이 외에도 TEMPO-oxidized cellulose 필름의 산소투과율이 $0.004 \text{ cm}^3\cdot\mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{kPa})$ 라는 연구 결과도 보고되었다⁴⁰⁾. 이러한 산소투과율 (oxygen transmission rate, OTR) 수치들은 공기포장을 위하여 원하는

OTR 수치인 $10 - 20 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 범위에 들어가거나 더 낮은 수치를 나타낸다⁴¹⁾. 이는 셀룰로오스를 사용하여 제조한 필름이 우수한 산소투과율을 지니며 배리어 소재로서 셀룰로오스 기반의 소재를 사용할 수 있다는 가능성을 보여주었다. CNF를 지류 포장재로 사용하기 위하여는 배리어 특성 중에서도 특히 산소투과율과 수분투과율은 매우 중요한 배리어 특성이다. CNF 필름의 산소투과율 수치는 낮지만 수분투과율은 약 $230 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 정도¹⁸⁾로 산소투과율과 비교했을 때 높은 수치를 지녔다. PE의 수분투과율이 $18.3 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 인 것과 비교하면 높은 수치이다⁴²⁾.

이처럼 CNF 자체 필름에 대한 배리어 특성 연구는 많이 있었지만 CNF를 종이 기재 위에 도공하여 배리어 특성을 평가한 연구는 상대적으로 적었다. CNF 도공량에 따른 수분투과율 및 투기도를 측정하여 도공량이 증가함에 따라 수분투과율과 투기도가 감소한다는 연구⁷⁾가 있었으며 CNF와 resin을 함께 사용하여 수분투과율을 감소시킨 연구 결과⁴³⁾가 있었다. 뿐만 아니라 Mousavi 등⁴⁴⁾은 제조 방법을 다르게 하여 제조한 CNF를 사용하였으며 CMC 사용 유무에 따라 종이 위 도공량 변화를 평가하고 도공량에 따른 투기도와 수분투과율을 평가하였다. 그러나 CNF를 종이 위에 도공하여 배리어 특성을 평가한 연구들은 CNF 도공량만을 영향 인자로 평가하였으며 CNF 개질에 의한 CNF 특성 변화가 도공지의 특성에 미치는 영향에 관해서는 연구하지 않았다. 또한 도공지의 배리어 특성은 수분투과율과 투기도 정도만 평가하였다는 한계점이 있었다.

3. 재료 및 방법

3.1 공시재료

3.1.1 공시 펄프

공시 펄프로서 무림 P&P에서 분양받은 미건조 표백 펄프(never-dried bleached mixed hardwood kraft pulp, BKP)를 사용하였으며 섬유장은 약 0.6 mm였다. 미건조 표백 펄프를 사용하여 셀룰로오스 나노피브릴(cellulose nanofibrils, CNF), 카르복시메틸 셀룰로오스 나노피브릴(carboxymethylated-cellulose nanofibrils, CM-CNF), 소수화 셀룰로오스 나노피브릴(hydrophobised-cellulose nanofibrils, H-CNF)을 제조하였다. 또한 무림 P&P에서 분양받은 미건조 미표백 펄프(Unbleached kraft pulp, UKP)를 사용하여 리그노셀룰로오스 나노피브릴(lignocellulose nanofibrils, LCNF)을 제조하였다.



Fig. 1. Bleached kraft pulp(left) and unbleached kraft pulp(right).

3.1.2 도공 원지

농수산물 포장재 및 골판지 박스 등으로 사용될 수 있는 라이너지(Linerboard)와 식품 포장지로 사용될 수 있는 백상도공원지(Woodfree base paper)를 도공 원지로 사용하였다. 두 원지의 특성은 Table 1과 같다. 두 원지의 평량이나 표면 접촉각, 표면 거칠름도, 공극의 정도에 따라 도공량 및 배리어 특성에 차이가 발생할 것으로 판단된다.

Table 1. Properties of linerboard and woodfree base paper

	Linerboard	Woodfree base paper
Basis weight, g/m ²	180 ± 1	215 ± 1
Density, g/cm ³	0.79	0.81
PPS roughness, μm	8.16 ± 0.16	9.31 ± 0.18
Gurley air permeability, sec/100cc	40.4 ± 1.7	37.9 ± 0.6
Contact angle, °	21.5	67.9

3.2 실험 방법

3.2.1 셀룰로오스 나노피브릴(Cellulose nanofibrils, CNF) 제조 및 개질

(가) 펄프 종류를 달리한 CNF 제조

미건조 표백 펄프 및 미표백 펄프를 사용하여 셀룰로오스 나노피브릴 및 리그노셀룰로오스 나노피브릴을 제조하였다.

펄프 지료를 2% 농도로 희석한 후 그라인더 (Super Masscolloider, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan)를 사용하여 그라인딩하였다. 1500 rpm 속도로 스톤 갭 사이즈를 $-80\ \mu\text{m}$ 로 하여 제조하였다.

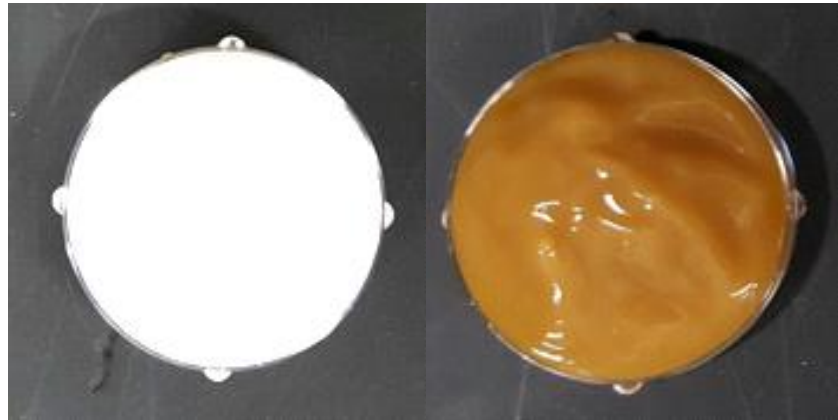


Fig. 2. Cellulose nanofibrils(CNF, left) and lingocellulose nanofibrils (LCNF, right).

(나) 카르복시메틸화 CNF 제조

카르복시메틸화는 Im 등²⁴⁾의 연구를 참고하여 진행하였다. Isopropanol (IPA)에 NaOH를 3.68 mmol/g 넣어 NaOH가 다 녹을 때까지 교반시켰다. NaOH가 다 녹으면 미건조 펄프를 전건 40 g 투입한 후 35℃에서 30분간 교반시켰다. 이후 chloroacetic acid(CA)를 0.96 mmol/g 투입 후 65℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 증류수를 사용하여 세척을 실시하였다. 이렇게 카르복시메틸화 전처리된 펄프는 약 400 μ mol/g의 카르복실기 함량을 가졌다. 이 카르복시메틸화 시킨 펄프를 사용하여 지료 농도를 1.5%로 조절한 후 그라인더를 사용하여 앞선 조건과 동일한 조건으로 그라인딩하여 카르복시메틸화 CNF를 제조하였다. 이렇게 제조된 CNF를 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노피브릴 (Carboxymethylated-cellulose nanofibrils, CM-CNF)로 명명하였다.

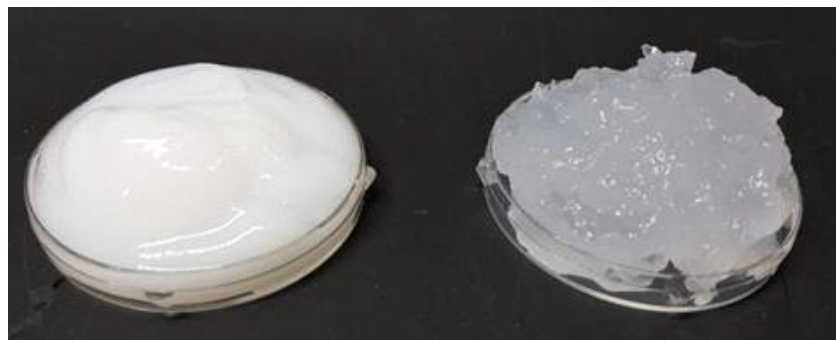


Fig. 3. Cellulose nanofibrils(CNF, left) and carboxymethylated-cellulose nanofibrils (CM-CNF, right).

(다) 소수화 CNF 제조

셀룰로오스 나노피브릴 개질 방법으로는 실란화 방법을 사용하였으며 Zhang 등¹⁹⁾의 연구를 참고하여 진행하였다. Methyltrimethoxysilane (MTMS)을 사용하여 실란 처리하여 셀룰로오스 나노피브릴을 개질하였다. 증류수를 넣고 HCl을 사용하여 pH를 4로 조절하였다. MTMS를 pH를 4로 조절한 증류수 용액에 한 방울 씩 떨어뜨리며 투입하고 교반기를 사용하여 5분 동안 500 rpm 속도로 교반시켰다. 이렇게 제조된 용액을 pH를 4로 조절한 셀룰로오스 나노피브릴 현탁액에 한 방울씩 떨어뜨려 상온에서 2시간 동안 교반시켜서 실란화시켰다. 이 때 MTMS와 CNF의 전건 무게비를 1:1로 하여 반응시켰다. 이렇게 실란화시킨 펄프를 사용하여 지료 농도를 2.0%로 조절한 후 그라인더를 사용하여 앞선 조건과 동일한 조건으로 그라인딩하여 소수화 CNF를 제조하였다. 실란화를 사용하여 제조한 CNF를 소수화 셀룰로오스 나노피브릴(Hydrophobised cellulose nanofibrils, H-CNF)로 명명하였다.



Fig. 4. Chemical structure of methyltrimethoxysilane (MTMS).

3.2.2 셀룰로오스 나노피브릴의 특성 평가

셀룰로오스 나노피브릴 특성으로는 형태학적 특성 및 표면 화학적 특성, CNF 현탁액의 저전단 점도를 평가하였다.

CNF의 형태학적 특성으로 CNF의 평균 폭을 측정하였다. CNF의 FE-SEM 이미지를 사용하여 Image pro 프로그램으로 약 100개 이상의 섬유 폭을 측정하고 이로부터 셀룰로오스 나노피브릴의 평균 폭과 분포를 제시하였다.

또한 CNF를 캐스팅한 후 오븐에서 40℃ 조건에서 약 하루 동안 건조시켜 필름을 제작하였다. 접촉각 측정기를 사용하여 필름 위에 물 한 방울을 떨어뜨린 후 1분간 접촉각 변화를 관찰하였다.

CNF 현탁액 점도 특성을 살펴보기 위하여 Brookfield 점도계를 사용하여 저전단 점도를 측정하였다. 현탁액 농도를 1%로 조절하여 측정하였으며 스펀들은 3, 4번 스펀들을 사용하여 측정하였으며 상온에서 100 rpm 속도로 측정하였다.

3.2.3 셀룰로오스 나노피브릴의 도공

셀룰로오스 나노피브릴 도공은 실험용 코터를 사용하여 수행하였다. 원지 한 면에 도공하였으며, 도공 방법은 갭 코팅 방법을 사용하였다. 도공하기 전에 진공 오븐을 사용하여 CNF의 기포를 제거하여 기포에 의한 표면불균일을 억제하고자 하였으며, 라이너지의 경우 캘린더링 1회 처리 후 도공하였다.

4-side-applicator를 사용하여 갭 사이즈를 100 - 800 μm 로 조절하여 도공량 수준을 약 5 g/m^2 - 15 g/m^2 수준으로 조절하였다. CNF 및 LCNF 도공 시 현탁액 농도는 1.5%였으며 CM-CNF 및 H-CNF는 1.0%의 현탁액을 이용하여 도공하였다. 도공 속도는 70 mm/sec 였으며 건조는 열풍 건조기를 사용하여 120°C에서 5 - 7분간 건조하였다.

H-CNF의 경우 열풍 건조가 아닌 Convection oven을 사용하여 80°C에서 약 15 - 20분 동안 건조시켰다. 도공 후 드럼 드라이어(100°C)에 1회 통과시켜 수분에 의한 도공지의 수축을 감소시켰다. 도공량은 105°C 오븐에서 약 1시간 건조 후 전건 무게를 측정하여 계산하였다.

3.2.4 도공지의 특성 평가

(가) 구조적 특성

CNF 도공량에 따른 두께 변화를 평가하고자 L&W micrometer(L&W Co., Sweden)를 사용하여 TAPPI Test method T411에 의거하여 평가하였다. 또한 도공지의 평량을 두께로 나누어 도공량에 따른 도공지의 밀도 변화를 평가하였다.

도공지의 거치름도는 TAPPI Test method T555에 의거하여 PPS 거치름도로 평가하였다. Clamp pressure는 1 MPa 조건에서 측정하였다.

도공지의 표면 및 단면 평가를 위하여 FE-SEM(SUPRA 55VP, Germany)을 사용하여 도공지의 표면 및 단면을 관찰하였다. 도공량에 따른 표면 양상과 특성이 다른 CNF를 도공하였을 때의 도공지 표면을 관찰하였다. 또한 도공지의 단면을 관찰하여 도공지 표면에 도공층이 어떠한 구조로 형성되는지 볼 수 있었으며 EDS를 사용하여 H-CNF 도공시 실리카(Si)가 도공지의 단면에 어떻게 분포되어있는지 측정하였다.

또한 TAPPI Test method T460에 의거하여 도공지의 걸리 투기도를 측정하였다. 100 cc의 공기가 도공지를 투과할 때 걸리는 시간을 측정하였으며 걸리 투기도 값이 높을수록 투기도는 낮은 것을 의미한다. CNF 도공량에 따른 걸리 투기도 값을 측정하여 도공량에 따른 투기도 변화를 평가하였다.

(나) 기계적 특성

도공지의 인장강도는 ISO test method ISO 1924-2에 의거하여 측정하였다. 인장 강도 측정기(L&W Co., Sweden)를 사용하여 도공지의 인장 강도 변화를 평가하였다. 샘플 너비는 1.5 cm, 스패ん 거리는 10 cm로 설정하여 인장 강도를 측정하였다. 각 도공량 조건별로 5개 이상의 샘플을 측정하여 평균값을 구해 인장 강도를 평가하였다.

도공지의 휨 강성은 휨 강성 측정기(L&W Co., Sweden)를 사용하여 DIN 53121 standard에 의거하여 측정하였으며 계산식은 Eq. 1과 같다. 도공지를 3.8 cm x 5 cm로 자른 뒤 15° 휘어질 때 사용되는 힘을 이용하여 휨 강성을 평가하였다.

$$\text{Bending stiffness}(\text{mN} \cdot \text{m}) = \frac{60 \times F \times l^2}{\pi \times \alpha \times b} \quad \text{Eq. [1]}$$

F : Bending force, N

l : Bending length, mm

α : Bending angle, °

b : Sample width, mm

(다) 배리어 특성

셀룰로오스 나노피브릴이 도공된 도공지의 배리어 특성을 평가하기 위하여 콥 사이즈도, 수분투과율, 산소투과율을 측정하였다. 콥 사이즈도는 도공지의 내수성을 판단할 수 있는 척도이며, 수분투과율, 산소투과율을 측정하여 지류 포장재로 사용하기 위한 배리어 특성을 살펴보았다.

콥 사이즈도는 TAPPI method T441에 의거하여 측정하였다. 셀룰로오스 나노피브릴이 도공된 도공지를 자른 뒤 링에 고정시키고 그 위에 물을 부었다. 물을 붓고 60초 후 도공지를 측정기기에서 꺼내어 쿠치롤과 압지를 사용하여 도공지 표면에 남은 물을 제거한 후 무게를 측정하여 도공지가 흡수한 물의 양을 평가하였다. 콥 사이즈도가 낮다는 것은 도공지의 내수성이 높아 물에 잘 젖지 않음을 의미한다.



Fig. 5. Cobb size tester.

수분투과율은 TAPPI method T448에 의거하여 측정하였으며 실험실에서 자체 제작한 측정기를 사용하였다. 측정기는 Fig. 6에 제시하였으며 기기 안쪽에 건조된 실리카겔을 넣고 도공지를 위에 놓은 뒤 그리스와 고무 패킹을 사용하여 밀봉하였다. 24시간 동안 수분을 흡수한 실리카겔의 무게 변화로 평가하였으며 $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $50 \pm 2\%$ 상대습도 조건에서 측정하였다. 단위는 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이다.

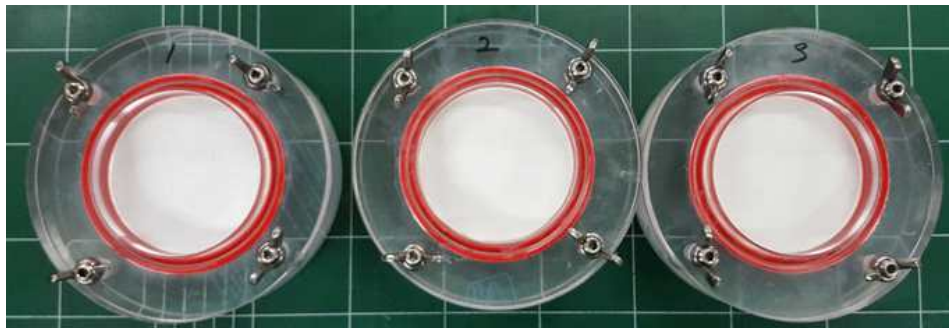


Fig. 6. Water vapor transmission rate (WVTR) tester.

식품포장재로 사용되기 위해서는 낮은 산소투과율을 가져야 하며, 산소투과율의 경우 한국건설생활환경시험연구원에 측정 의뢰하여 평가하였다. ASTM F1927 방법에 의거하여 측정되었으며 시료의 단위 면적당 일정 시간 동안 통과한 산소의 양을 측정하였다. $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 온도 조건에서 24 시간 동안 산소 기체의 투과율을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 셀룰로오스 나노피브릴의 특성

FE-SEM 이미지와 Image pro program을 사용하여 셀룰로오스 나노피브릴의 평균 폭을 측정하였다. 측정한 각 CNF의 평균 폭은 Table 2에 제시하였으며 펄프 종류 및 CNF 개질 방법에 따라 상이한 폭을 지니는 CNF를 제조할 수 있었다. 미표백 펄프로 제조한 LCNF가 가장 큰 폭을 지녔으며 카르복시메틸화 전처리로 인하여 CM-CNF가 가장 작은 폭을 지녔다. 무처리 CNF의 경우 약 46 nm의 평균 폭을 지녔으며, 미표백 펄프로 제조한 LCNF는 동일한 그라인딩 횟수임에도 불구하고 더 큰 폭을 지니는 것으로 나타났다.

카르복시메틸화 전처리한 CM-CNF의 경우 카르복실기가 증가하면서 음이온성이 커지고 그로 인한 반발력으로 더 작은 폭의 CNF가 제조되었으며 약 15 nm의 폭을 지녔다. Fig. 7은 CNF와 CM-CNF의 모습을 나타내고 있다. FE-SEM 이미지를 통하여 CM-CNF가 CNF보다 훨씬 더 작고 균일한 폭을 지니는 것을 볼 수 있다. 실란화를 통하여 소수화시킨 H-CNF의 경우 무처리 CNF보다 약 10 nm 큰 폭을 지녔다.

이러한 CNF 폭의 차이로 인하여 종이 기재 위 도공 시 표면 커버리지에 차이가 있을 것으로 사료된다. 또한 카르복시메틸화 전처리 시 매우 적은 그라인딩 횟수로도 나노피브릴화가 완료되었으며 카르복시메틸화 전처리를 사용하여 그라인딩에 소모되는 에너지를 줄일 수 있다고 판단되었다.

Table 2. Average width of cellulose nanofibrils and grinding pass number

	CNF	LCNF	CM-CNF	H-CNF
Average width, nm	46 ± 17	68 ± 20	15 ± 3	55 ± 11
Grinding pass number	20	20	7	20

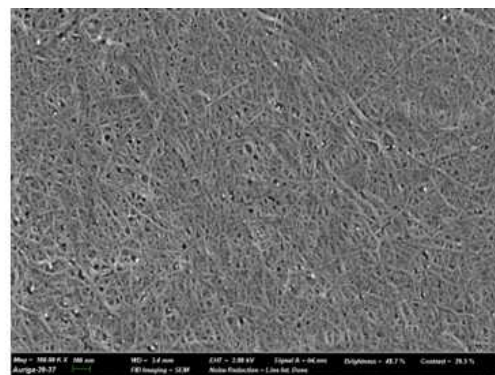
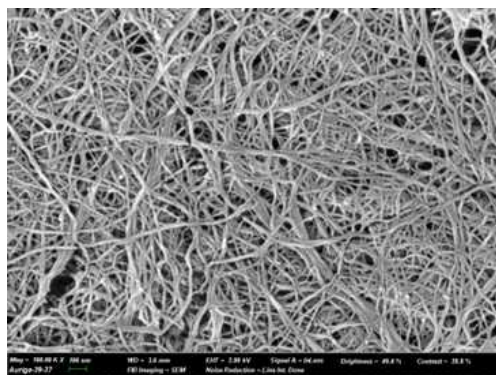


Fig. 7. FE-SEM image of CNF(left) and CM-CNF(right).

표백 펄프와 미표백 펄프의 Klason 리그닌 함량을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 미표백 펄프는 약 4.5%, 표백 펄프는 약 1%의 리그닌 함량을 가졌으며 미표백 펄프가 표백 펄프보다 리그닌 함량이 4배 이상 높았다. 이러한 펄프의 화학적 조성분의 차이는 CNF 및 LCNF를 필름으로 제조하였을 때 표면 화학적 특성에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단되었다.

표백 펄프 및 미표백 펄프를 사용하여 셀룰로오스 나노피브릴을 제조하고 캐스팅 방법을 통하여 필름을 제작한 후 필름의 표면 접촉각을 측정하여 Fig. 9에 제시하였다. CNF 필름은 약 40°의 접촉각을 나타냈지만 LCNF 필름은 약 70°의 접촉각을 나타내었다. CNF 필름은 높은 친수성으로 인하여 낮은 표면 접촉각을 나타내지만 리그닌 함량이 높은 미표백 펄프로 제조한 LCNF는 CNF보다 더 소수성을 지니는 것으로 판단된다. 이러한 표면 화학적 특성의 차이는 종이 위에 도공 시 도공 적성에 영향을 미칠 것이라 사료된다.

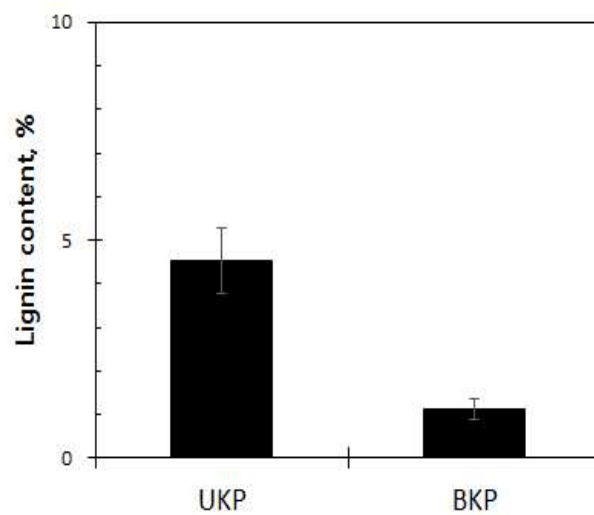


Fig. 8. Lignin content of UKP and BKP.

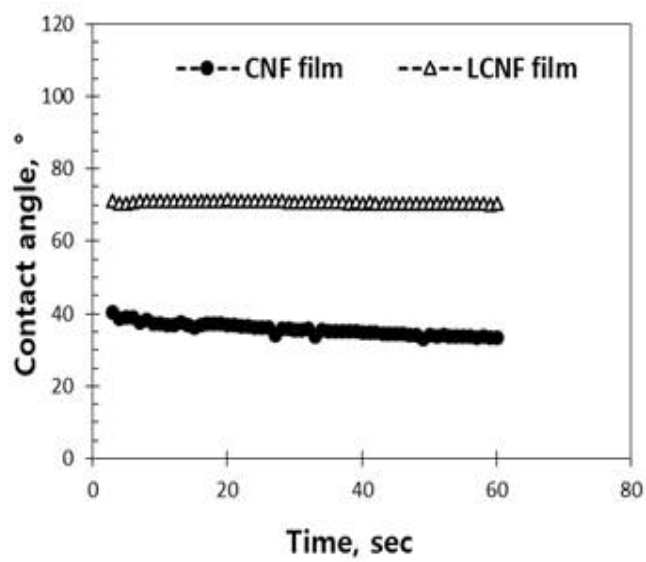


Fig. 9. Water contact angle of CNF film and LCNF film.

CNF 현탁액의 저전단 점도는 Brookfield viscometer를 사용하여 측정하였으며 CNF 현탁액의 농도가 증가할수록 저전단 점도가 급격히 증가하였다(Fig. 10). 이는 나노피브릴화로 인하여 높은 종횡비를 지니는 CNF가 제조되면서 CNF 현탁액이 높은 저전단 점도를 지니는 것으로 판단된다. 이러한 높은 점도 특성은 종이 위에 도공 시 도공 불균일성을 야기할 수 있을 것이라 판단되어 CNF 현탁액의 농도를 1.5%로 희석하여 종이 위에 도공하였다.

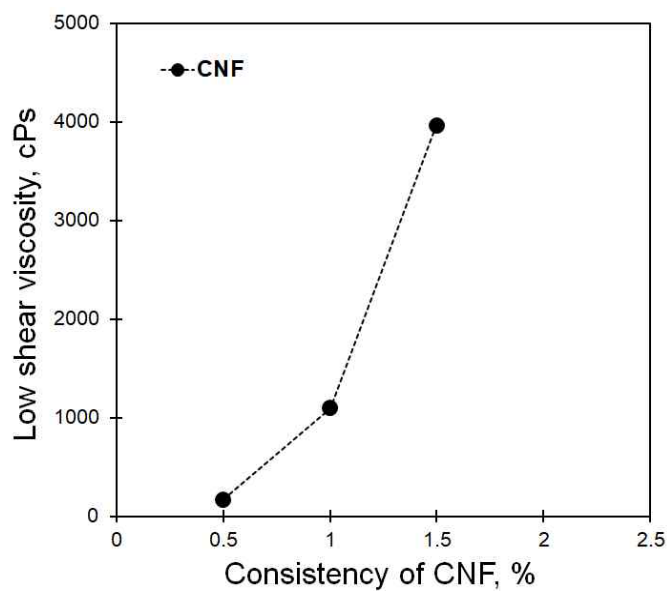


Fig. 10. Low shear viscosity of CNF suspension.

또한 미표백 펄프로 제조한 LCNF, 실란화 전처리를 통하여 소수성을 부여한 H-CNF의 경우 CNF 현탁액과 비교하여 낮은 저전단 점도를 지녔다(Fig. 11). LCNF의 경우 표백 펄프와 비교하여 리그닌 함량과 화학적 조성분에 차이가 있는 미표백 펄프를 사용하였기 때문에 낮은 저전단 점도를 지니는 것으로 판단되었다. H-CNF의 경우 실란이 투입되면서 저전단 점도가 소폭 감소한 것으로 판단된다.

카르복시메틸화 전처리한 CM-CNF의 경우 카르복실기 함량이 급격히 증가하면서 음이온성이 커지고 반발력으로 인하여 작은 폭을 지니는 CNF를 제조할 수 있었다. 높은 음이온성과 작은 폭을 지니는 CM-CNF의 특성으로 인하여 CNF와 비교하여 매우 높은 저전단 점도를 나타내는 것으로 판단된다. CM-CNF의 높은 점도 특성으로 인하여 종이 위에 도공 시 CM-CNF는 CNF보다 더 낮은 농도(1.0%)로 희석한 후 도공하였다.

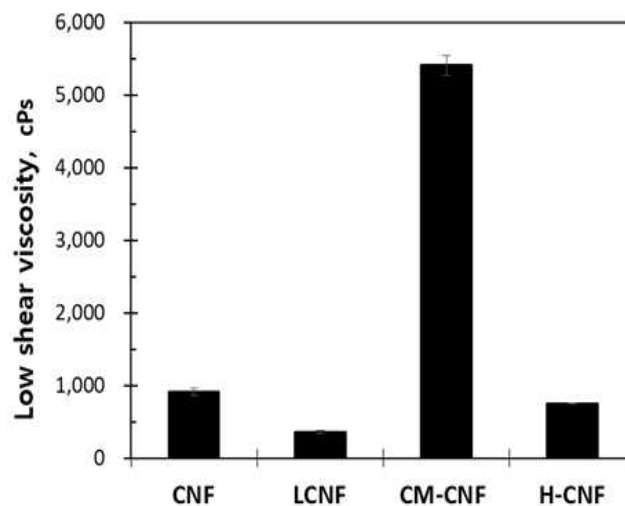


Fig. 11. Low shear viscosity of various CNF suspensions (1.0% suspension).

4.2 셀룰로오스 나노피브릴의 도공적성

종이 기재 위 CNF 도공을 위해서 로드 코팅 방법과 갭 코팅 방법을 사용하였다. 그러나 로드 코팅의 경우 Fig. 12와 같이 최대 4 g/m^2 수준의 도공량 밖에 얻지 못하였다. 따라서 높은 도공량을 얻기 위하여 트리플 코팅 및 갭 코팅 방법을 사용하였다. Fig 13은 도공 횟수에 따른 라이너지 및 백상도공원지의 CNF 및 LCNF 도공량을 보여주며 트리플 코팅을 통하여 10 g/m^2 이상의 도공량을 얻을 수 있었다. 갭 사이즈 뿐만 아니라 도공 횟수로도 도공량을 조절할 수 있었으며 갭 사이즈를 $800 \mu\text{m}$ 까지 증가시키면 10 g/m^2 이상의 도공량을 얻을 수 있었다. CNF의 화학적 조성분에 의한 도공적성 차이는 거의 없었으며 유사한 도공량을 나타내었다.

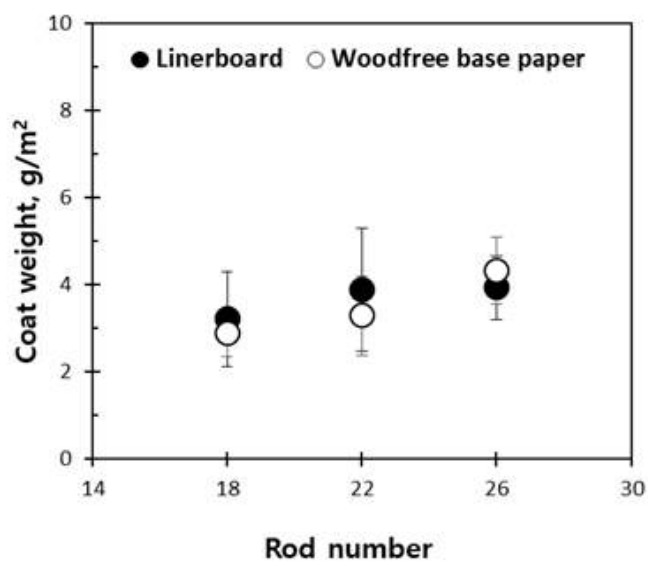


Fig. 12. Coat weight of CNF by rod coating.

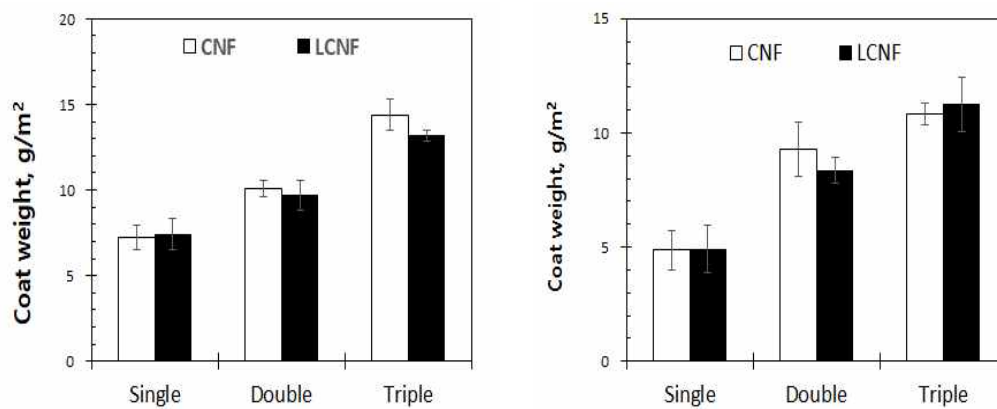


Fig. 13. Coat weight of CNF on linerboard(left) and woodfree base paper(right) by triple coating.

CNF와 CM-CNF의 도공량을 비교하여 보면 동일한 갭 사이즈에서 CNF의 도공량이 CM-CNF보다 높은 것을 볼 수 있는데(Fig. 14, 15), 이는 CM-CNF의 높은 점도 특성 때문인 것으로 판단된다.

또한 CNF와 H-CNF의 도공량을 비교하여 보면 갭 사이즈 400 μm 조건에서 유사한 도공량을 지니는 것을 볼 수 있으며 갭 사이즈가 증가함에 따라 12 g/m²까지 도공량이 증가하였다. CNF와 H-CNF 현탁액의 점도 및 형태학적 특성이 유사하여 도공량에 큰 차이가 없는 것으로 사료된다.

각 CNF의 형태학적 특성 및 점도에 따라 동일한 조건에서 도공량의 차이가 있었지만 큰 차이는 아니었으며 원하는 수준의 도공량을 얻을 수 있는 도공 조건을 확립할 수 있었다. 도공적성은 CNF 현탁액의 점도 특성에 영향을 받았으며 점도 차이로 인하여 점도가 낮은 CNF가 CM-CNF 보다 도공적성이 우수하였다.

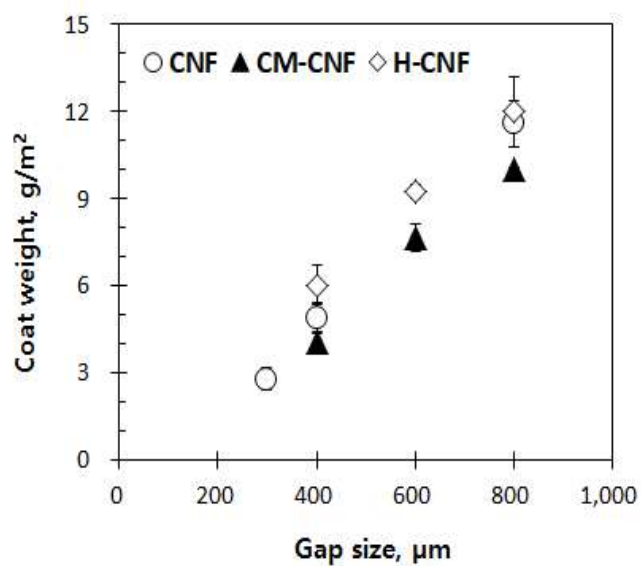


Fig. 14. Coat weight of various types of CNF on linerboard.

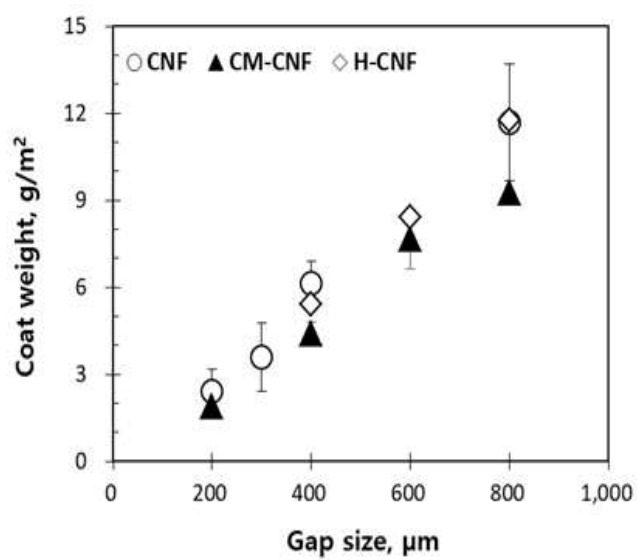


Fig. 15. Coat weight of various types of CNF on woodfree base paper.

4.3 셀룰로오스 나노피브릴 도공지의 특성

4.3.1 구조적 특성

특성이 상이한 다양한 종류의 CNF를 라이너지와 백상도공원지 위에 도공한 후, CNF 타입과 도공량에 따른 도공지의 구조적 특성을 평가하였다. 라이너지 및 백상도공원지 위에 CNF 및 LCNF를 도공하였을 때 도공지의 두께는 원지와 비교하여 소폭 증가하였다(Fig. 16). 검정색 선은 원지의 두께를 나타내고 있다. 원지와 비교하여 두께가 소폭 증가하였지만 도공량에 따른 두께 변화는 거의 없었다. 원지 위에 CNF 및 LCNF가 도공되면서 도공층이 형성되었고 이러한 도공층의 두께로 인하여 도공지의 두께가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 $8 - 12 \text{ g/m}^2$ 수준의 도공량 수준에서는 도공층의 두께에 큰 차이가 없었으며 더 광범위한 도공량 수준에서의 두께 변화 관찰이 필요할 것으로 판단된다.

도공지의 밀도는 원지와 비교하여 다소 감소하였지만(Fig. 17), 원지의 밀도(검정색 선)와 비교하여 큰 차이가 없었다. 이는 도공지의 두께는 증가하였으나 CNF 및 LCNF가 소량 원지로 스며들고 도공층의 밀도 및 원지의 밀도에 차이가 있기 때문에 생긴 결과로 판단된다.

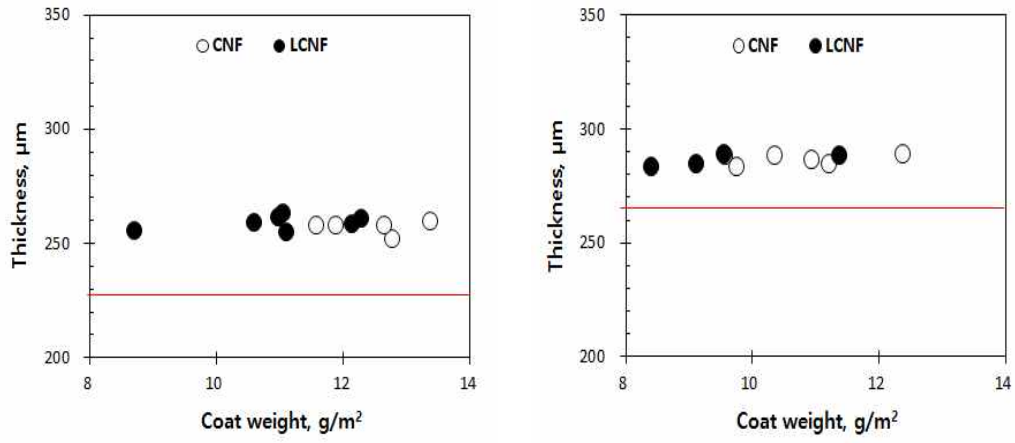


Fig. 16. Thickness of linerboard(left) and woodfree base paper (right) by CNF coating.

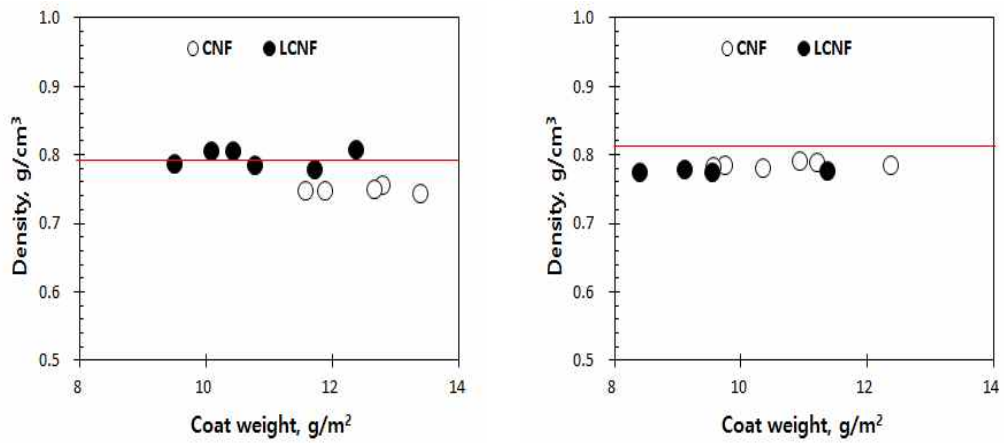


Fig. 17. Density of linerboard(left) and woodfree base paper (right) by CNF coating.

원지 위에 CNF를 도공한 후 PPS 거치름도를 측정한 결과를 Fig. 18에 제시하였다. 도공지의 PPS 거치름도는 CNF 도공 시 원지와 비교하여 소폭 증가하였다. CNF 도공으로 인하여 원지 표면에 도공층이 형성되고 거치름도가 감소할 것으로 생각하였으나, CNF 현탁액의 높은 수분함량으로 인하여 건조 시 수분이 증발하면서 종이의 수축이 발생하였다. 건조 수축으로 인하여 도공지의 표면 거치름도가 높아진 것으로 판단된다. 이러한 변형을 누그러뜨리기 위하여 드럼 드라이어에 통과시킴으로써 평활도를 소폭 향상시킬 수 있었다. 도공량에 따른 거치름도 증가는 거의 없었으며 일정한 수준의 값을 나타내었다. 도공량은 거치름도에 큰 영향을 미치지 못하였으며 수분이 많은 CNF 현탁액 도공이 건조 과정에서 거치름도에 영향을 미친 것으로 판단된다.

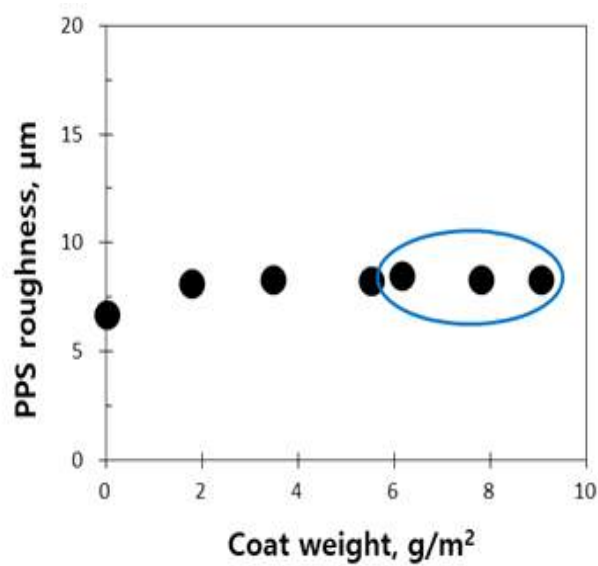
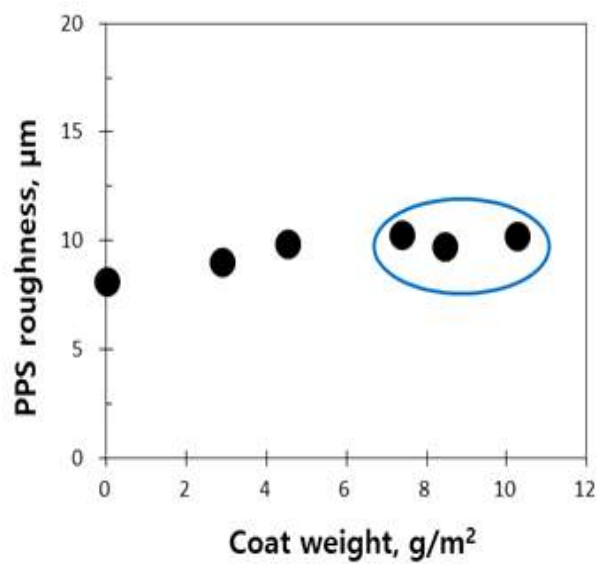


Fig. 18. PPS roughness of linerboard(above) and woodfree base paper(below) by CNF coating.

Fig. 19는 CNF가 도공된 라이너지의 표면 사진을, Fig. 20은 CNF가 도공된 백상도공원지의 표면 사진을 보여주고 있다. 두 원지 모두 CNF가 도공됨에 따라 원지의 공극이 메워지는 것을 볼 수 있으며 이를 확대하였을 때 나노피브릴들이 원지의 표면을 덮고 있는 것을 볼 수 있었다. 라이너지 및 백상도공원지의 표면 접촉각은 각각 21.5° , 67.9° 였으며 이러한 표면화학적 특성 차이로 인하여 접촉각이 낮은 라이너지가 표면 커버리지가 더 우수하였다. 이는 원지 제조 시 백상도공원지의 경우 내첨 사이징이 되었기 때문으로 생각된다. 이러한 표면 에너지 차이로 인하여 친수성이 높은 라이너지가 CNF의 도공적성이 우수한 것으로 판단된다. 즉, 본 연구에 사용된 라이너지의 경우 백상도공원지보다 더 낮은 도공량으로도 원지의 공극을 효과적으로 메울 수 있었다. 그러나 10 g/m^2 이상의 높은 도공량 조건에서는 두 원지의 커버리지는 큰 차이가 없었다. 즉, 도공 기재의 표면화학적 성질은 CNF의 도공적성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

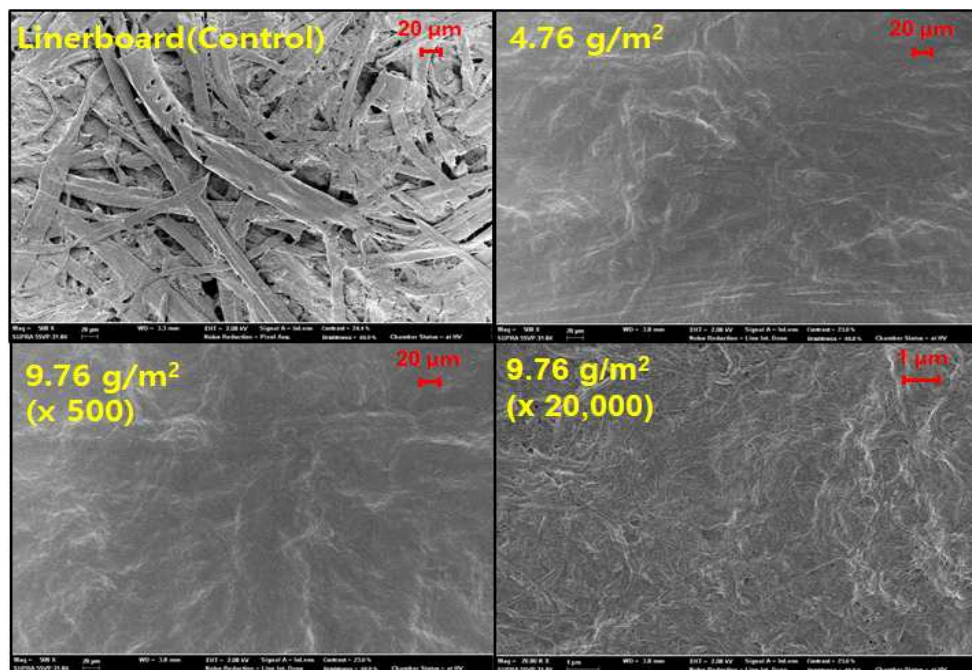


Fig. 19. Surface images of CNF-coated linerboard.

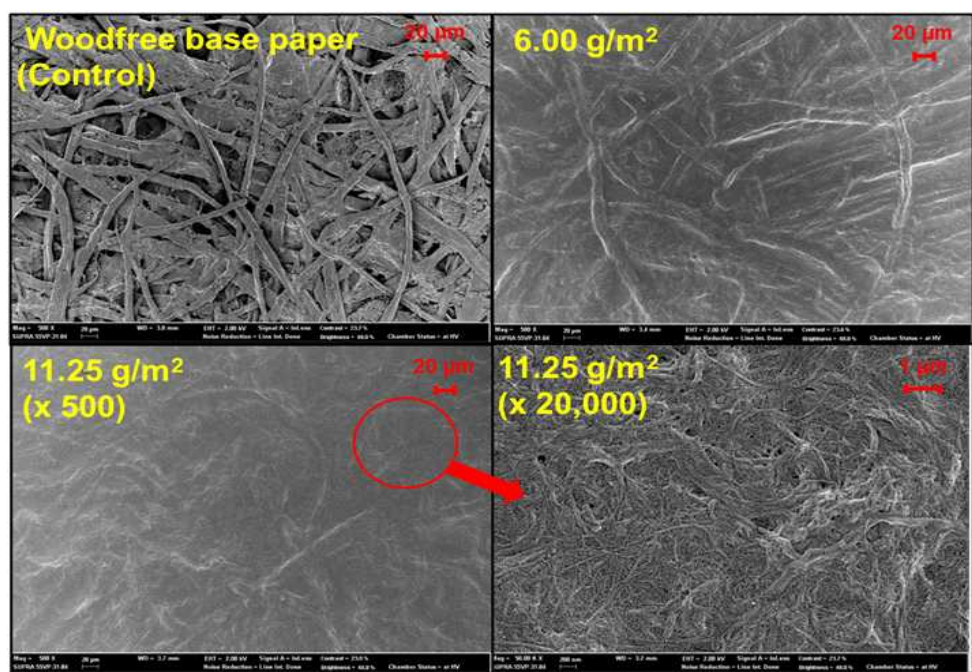


Fig. 20. Surface images of CNF-coated woodfree base paper.

Fig. 21과 22는 CNF 및 CM-CNF가 도공된 라이너지와 백상도공원지의 표면 FE-SEM 사진이다. CNF 및 CM-CNF가 도공된 도공지의 표면을 보면 CM-CNF가 훨씬 매끄럽게 도공되었으며 원지의 공극을 더 잘 메우는 것을 확연하게 볼 수 있다. 이는 CM-CNF가 약 15 nm 수준의 매우 작은 폭을 지니고 있기 때문에 원지의 공극을 CNF(평균 폭 : 약 46 nm)보다 훨씬 잘 메울 수 있기 때문으로 판단된다. 형태학적 특성 차이로 인한 종이 공극 변화 및 도공층 형성은 도공지의 배리어 특성에도 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다. CM-CNF는 CNF보다 훨씬 적은 도공량으로도 원지의 표면을 효과적으로 메울 수 있었다.

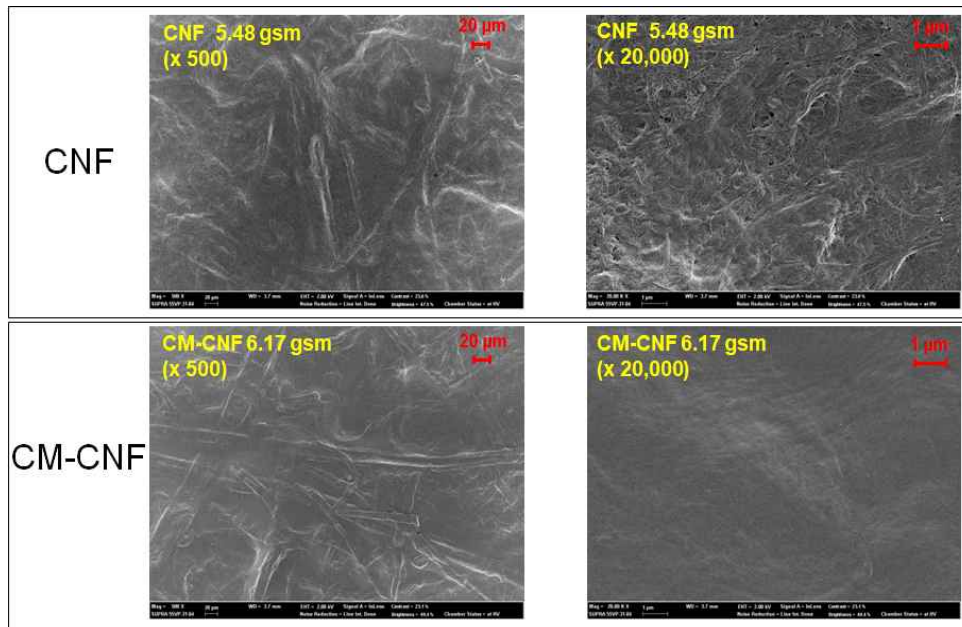


Fig. 21. Surface images of CNF- and CM-CNF-coated linerboard.

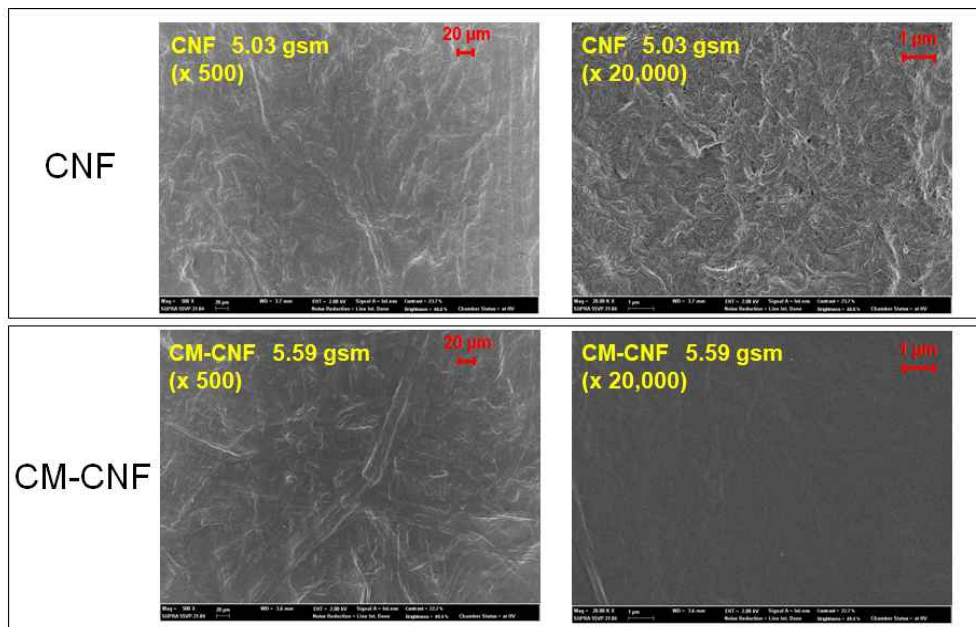


Fig. 22. Surface images of CNF- and CM-CNF-coated woodfree base paper.

Fig. 23은 CNF 및 CM-CNF가 도공된 도공지의 단면 사진이다. CNF 및 CM-CNF가 도공됨에 따라 원지의 표면에 도공층이 형성된 것을 볼 수 있으며 도공량이 높을 때 도공층이 더 명확하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 원지의 표면에 생긴 CNF 도공층으로 인하여 Fig. 16에서 보는 바와 같이 도공지의 두께는 증가하였다. 도공층의 두께는 CM-CNF 도공량이 약 11 g/m^2 수준일 때 약 $6 \mu\text{m}$ 였으며 도공층으로 인하여 도공지의 배리어 특성이 향상될 것이라 판단되었다.

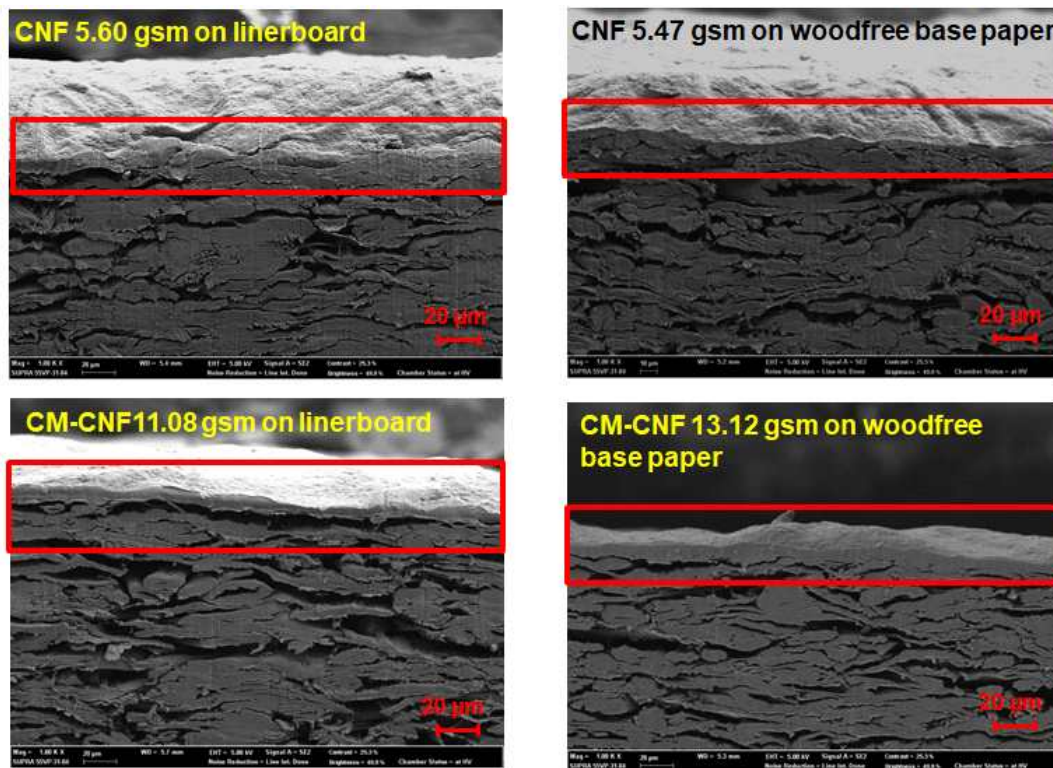


Fig. 23. Cross section images of CNF- and CM-CNF-coated paper.

도공지의 표면 및 단면 FE-SEM 이미지 뿐만 아니라 EDS 측정을 통하여 H-CNF가 도공된 도공지의 실리카(Si) 분포를 측정하였다. 도공지의 Si 분포를 통하여 H-CNF가 원지의 표면에 많이 잔류하여 있는지 혹은 원지 내부로 스며드는지 확인하고자 하였으며 Fig. 24에서 볼 수 있듯이 대부분의 Si은 도공지의 표면에 분포하였다. 또한 H-CNF의 도공량이 높아질수록 Si 함량은 증가하였으며 도공량이 12 g/m^2 일 때 약 5%까지 증가하였다. 이를 통하여 소수화된 CNF가 도공지의 표면에 대부분 남아있으며 도공량에 따른 Si 함량을 정량적으로 평가할 수 있었다. Si 함량을 평가하여 CNF의 소수화 여부를 판단하는 척도로 사용할 수 있으며 MTMS를 사용한 실란화를 통하여 CNF가 충분히 소수화되었다고 판단되었다.

또한 도공지의 두께 방향으로의 Si 분포를 평가한 결과 Fig. 25에서 볼 수 있듯이 대부분의 Si은 도공지의 표면에서부터 약 $100 \mu\text{m}$ 이내에 분포하고 있었으며 이러한 결과를 통하여 원지 표면에 H-CNF 도공층이 형성되었다는 것을 더 명확히 판단할 수 있었다.

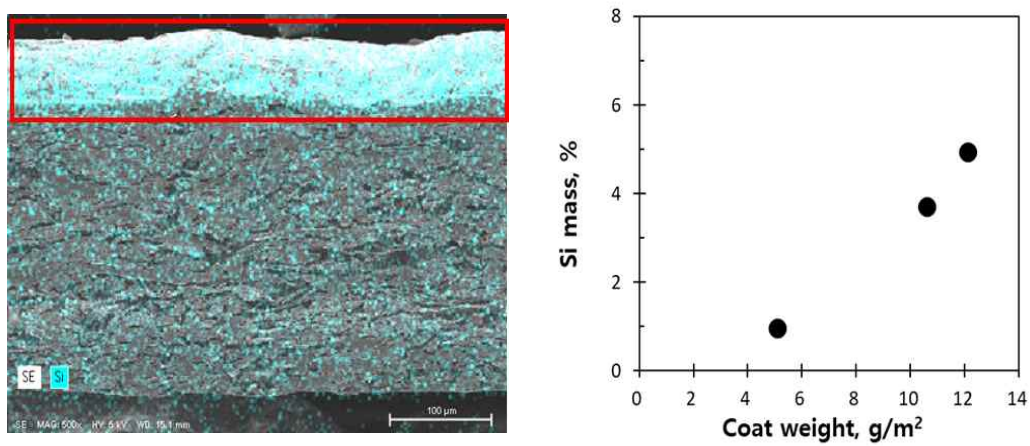


Fig. 24. Cross section image by EDS(Si, left) and Si mass content(right).

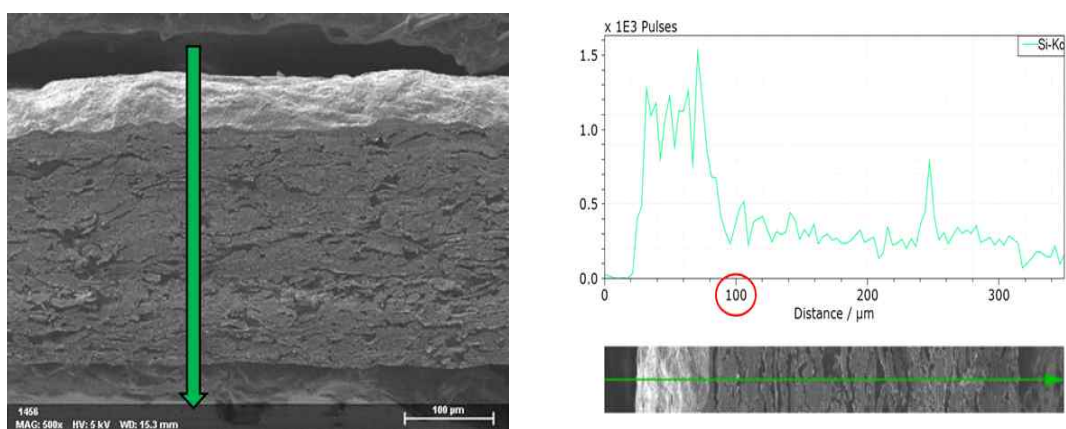


Fig. 25. Silica distribution across of the coated paper.

Fig. 26은 도공량이 증가함에 따라 결리 투기도 측정값이 증가하는 것을 보여주며 이는 투기도의 감소를 의미한다. 앞서 FE-SEM 이미지에서도 볼 수 있었듯이 CNF 도공에 의하여 원지의 공극이 메워지게 되고 표면에 도공층이 생기면서 투기도가 급격히 감소하는 것으로 판단된다. 유사한 도공량 조건에서 라이너지는 백상도공원지보다 높은 결리 투기도 값을 지니며 이는 원지 자체의 공극성의 차이로 인한 것으로 판단된다. 라이너지의 경우 도공량 약 8 g/m^2 , 백상도공원지의 경우 4 g/m^2 이상에서 투기도가 급격히 감소하였으며 CNF가 LCNF보다 더 효과적으로 투기도를 감소시켰다. 이는 CNF와 LCNF의 형태학적 특성에 의하여 폭이 작은 CNF가 표면 커버리지가 우수하고 원지의 공극을 더 잘 메우게 되어 나타난 결과로 사료된다.

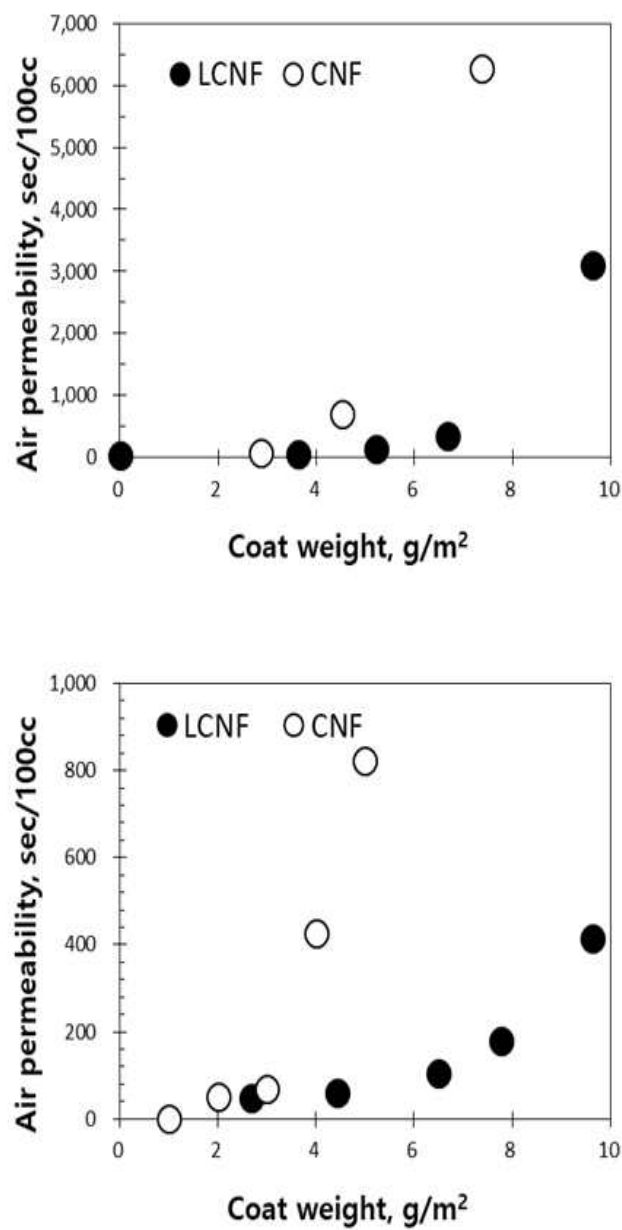


Fig. 26. Gurley air permeability of linerboard(upper) and woodfree base paper(lower) by CNF coating.

Table 3은 CNF 및 CM-CNF가 도공된 도공지를 유사한 도공량 조건 (6 g/m^2)에서 걸리 투기도 값을 비교한 결과이다. 라이너지 위에 CNF를 도공했을 때는 약 700 sec/100cc 의 걸리 투기도 값을 가지지만 CM-CNF를 도공할 시 약 $100,000 \text{ sec/100cc}$ 이상의 매우 높은 걸리 투기도 값을 나타내었다. 이는 CM-CNF(15 nm)가 CNF(46 nm)보다 훨씬 작은 폭을 지니기 때문에 원지의 공극을 더 잘 메우게 되어 투기도를 급격히 감소시키는 것으로 사료된다. CM-CNF 도공 시 도공량이 약 6 g/m^2 인 조건에서 공기가 거의 통과하지 못하는 것으로 판단되며 원지의 공극이 다 메워진 것으로 판단된다. CM-CNF는 CNF보다 도공지의 투기도를 감소시키는데 효과적이었다. H-CNF의 경우 CNF와 비교하여 걸리 투기도에 큰 차이가 없었으며(Fig. 28) 실란화로 인하여 소수성을 지니긴 했지만 실란화가 CNF의 형태학적 특성에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

Table 3. Gurley air permeability of CNF and CM-CNF coated paper
(about 6 g/m² coat weight)

Gurley air permeability, sec/100cc	Control	CNF	CM-CNF
Linerboard	40	699	102593
Woodfree base paper	38	822	70238

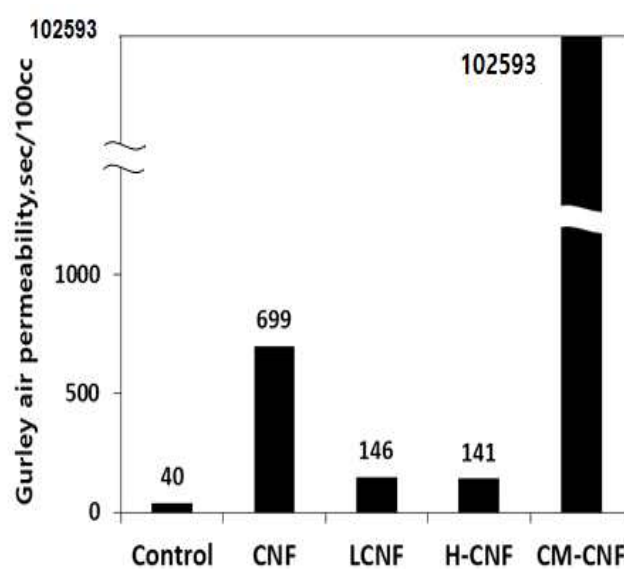


Fig. 27. Gurley air permeability of coated linerboard depending on CNF types (about 6 g/m² coat weight).

4.3.2 기계적 특성

CNF 및 LCNF를 도공하였을 때 라이너지의 경우 인장 강도가 소폭 감소하였으나 백상도공원지의 경우 인장 강도가 소폭 증가하는 양상을 보였다(Fig 28). 검정색 선은 각 원지의 인장 강도를 나타내며 라이너지와 백상도공원지의 인장 강도는 각각 약 8.6 kN/m, 7 kN/m로 상이하였다. 라이너지의 경우 CNF 및 LCNF 도공 후 캘린더링 시 도공층이 깨지는 현상이 발생하였으며 도공층이 형성되면서 brittle한 성질을 지니게 되어 라이너지의 경우 인장 강도가 소폭 감소하는 것으로 사료된다. Ferrer 등⁴⁵⁾은 CNF 및 LCNF 필름을 제조하여 인장 지수를 평가하였으며 카파가가 감소하면 인장 지수가 감소한다는 결과를 얻었다. 그러나 CNF 및 LCNF 도공은 종이 기재와 접촉하여 종이 표면에 도공층이 생필름과는 다른 물성을 지니게 되는 것으로 판단된다. 따라서 CNF의 화학적 조성분보다 원지의 공극이나 표면 화학적 특성이 인장 강도에 더 큰 영향을 미치는 인자로 사료되며 원지의 특성에 따라 상이한 영향을 미치는 것으로 판단된다.

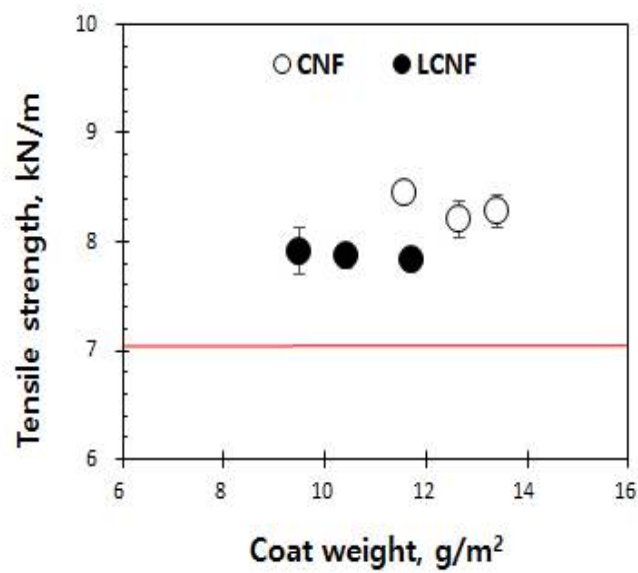
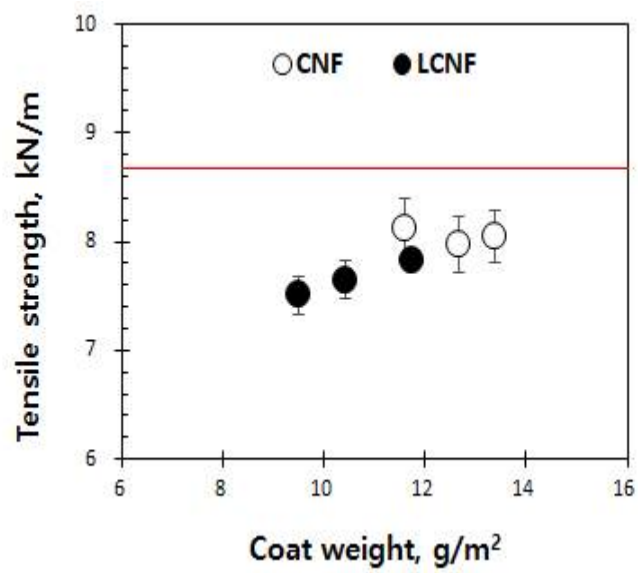


Fig. 28. Tensile strength of linerboard(upper) and woodfree base paper(lower) by CNF coating.

도공지의 휨 강성 역시 라이너지는 소폭 감소하였고 백상도공원지는 원지와 큰 차이가 없었다(Fig. 29). 검정색 선은 각 원지의 휨 강성을 나타내며 10 g/m² 이상 도공되어도 원지와 큰 차이는 없었다. 도공층의 형성으로 휨 강성이 좋아질 것이라 예상하였으나 라이너지의 경우 도공지를 접었을 때 크랙이 발생하는 샘플이 존재하였다. 원지 자체의 휨 강성은 백상도공원지가 높았으며 CNF 도공은 휨 강성에 크게 영향을 미치지 못하였다.

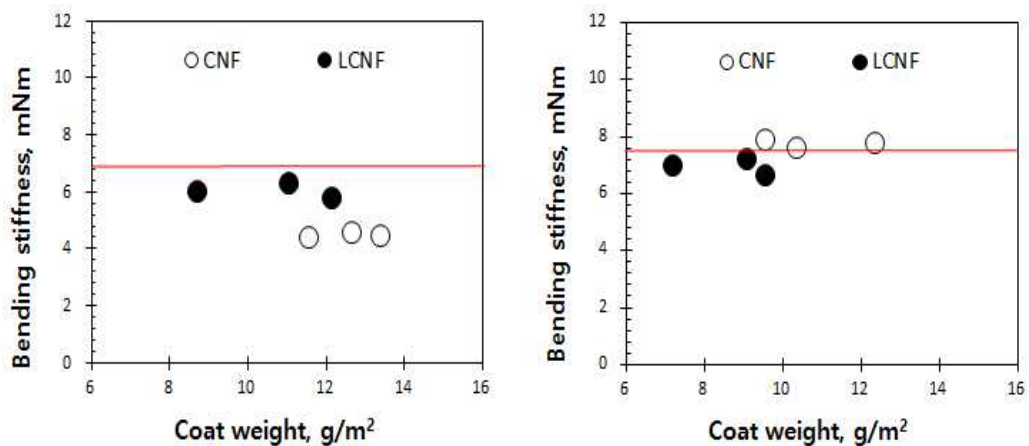


Fig. 29. Bending stiffness of linerboard(left) and woodfree base paper(right) by CNF coating.

4.3.3 표면화학특성

Fig. 30은 CNF 및 H-CNF가 도공된 도공지에 물방울을 떨어뜨린 모습이다. 친수성을 지닌 CNF를 도공했을 때 물방울은 바로 도공지로 스며들었으나 소수성을 부여한 H-CNF의 경우 물방울이 도공지 위에 맺혔으며 110° 이상의 높은 접촉각을 나타내었다. 접촉각 결과로 CNF가 도공된 도공지의 표면 에너지를 평가할 수 있었으며 실란화를 통하여 CNF에 소수성이 부여되었음을 확인할 수 있었다. H-CNF를 종이 위에 도공하면 H-CNF 도공층이 종이 표면에 형성되면서 도공지 표면이 소수성을 띄게 되었다.

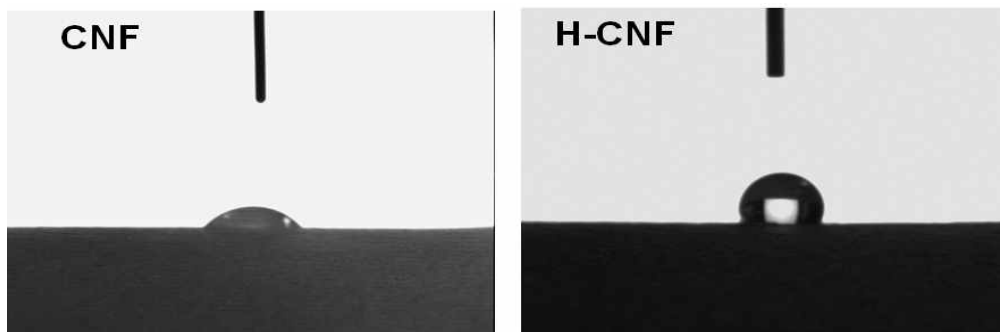


Fig. 30. Water droplet on CNF(left)- and H-CNF(right)-coated woodfree base paper.

Fig. 31은 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 그래프이다. 백상도공원지의 경우 물방울을 떨어뜨리면 초기에는 약 68° 의 접촉각을 지니며 시간이 지남에 따라 접촉각은 급격히 감소하였다. CNF 도공 시 초기 접촉각은 약 40° 이었으며 시간이 지남에 따라 약 30° 까지 감소하였다. 그러나 실란을 사용하여 소수화시킨 H-CNF의 경우 백상도공원지 위에 도공 시 약 110° 이상의 높은 접촉각을 지니며 시간이 지나도 접촉각은 감소하지 않았다. 접촉각 결과를 통하여 실란화 방법으로 CNF를 소수화시킬 수 있음을 확인하였으며 MTMS를 사용하여 110° 이상의 높은 접촉각을 지니는 CNF를 제조할 수 있었다.

도공량에 따른 접촉각을 살펴보면 접촉각은 도공량에 비례하여 증가하는 양상을 보이지는 않았으며 2 g/m^2 수준의 낮은 도공량 조건에서는 접촉각이 오히려 감소하였으나 약 6 g/m^2 이상 도공되면 90° 이상의 높은 접촉각을 가졌다(Fig. 32). 따라서 H-CNF가 도공된 도공지가 소수성을 나타내기 위하여는 최소 6 g/m^2 이상의 도공량이 필요할 것으로 사료되며 그 이상의 도공량에서는 소수성에 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

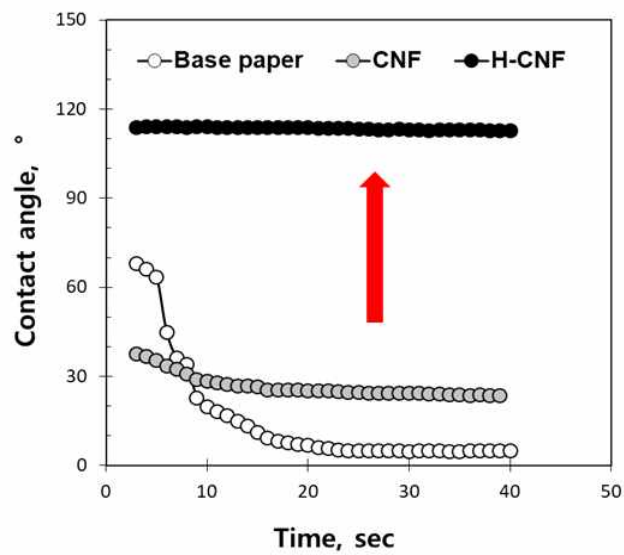


Fig. 31. Contact angle of CNF-and H-CNF-coated woodfree base paper.

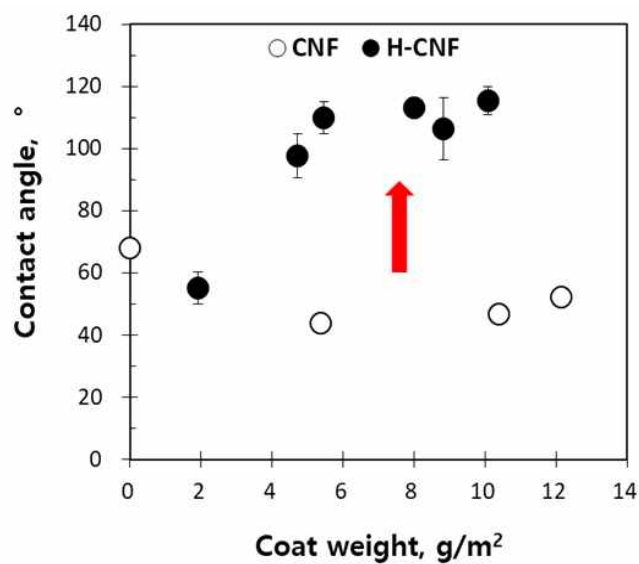


Fig. 32. Contact angle of CNF-and H-CNF on woodfree base paper depending on coat weight.

4.3.4 배리어 특성

(가) 콥 사이즈도(Cobb value)

도공지의 내수성을 평가하기 위하여 도공지의 콥 사이즈도를 측정하였다. 콥 사이즈도는 도공지 위에 물을 붓고 60초 동안의 무게 변화로 평가하였다. Fig. 33은 CNF 및 LCNF를 도공한 라이너지 위에 물을 붓고 콥 사이즈도 측정 도중 10초 후의 모습을 보여주고 있다. Fig. 33에서 볼 수 있듯이 약 4.5 g/m^2 수준의 낮은 도공량 조건에서는 도공지가 금방 물에 젖는 것을 볼 수 있었다. 그러나 도공량이 10 g/m^2 이상일 경우 도공지는 거의 물에 젖지 않았다. 이를 통하여 CNF 및 LCNF가 도공됨에 따라 도공지의 내수성이 증가함을 알 수 있으며 CNF 및 LCNF 도공층에 의하여 물이 원지 내부로 잘 침투하지 못하여 도공지가 물에 잘 젖지 않는 것으로 판단되었다. 또한 폭이 큰 LCNF가 CNF보다 종이의 공극을 잘 메우지 못하였기에 유사한 도공량에서 CNF가 도공된 도공지가 LCNF 도공지보다 우수한 내수성을 나타내었다.

Fig. 34는 CNF 및 CM-CNF가 도공된 라이너지에 물을 붓고 10초 후의 모습을 보여주고 있으며 약 4 g/m^2 수준의 낮은 도공량 조건에서 CNF를 도공한 라이너지는 물에 젖었지만 CM-CNF를 도공한 라이너지는 물에 젖지 않았다. 이를 통하여 CM-CNF 도공 시 더 낮은 도공량으로도 우수한 내수성을 부여할 수 있음을 알 수 있었다. CM-CNF의 매우 작은 폭으로 인하여 도공 시 커버리지가 우수하고 공극을 잘 메우게 되어 내수성을 향상시키는데 효과적인 것으로 판단된다.

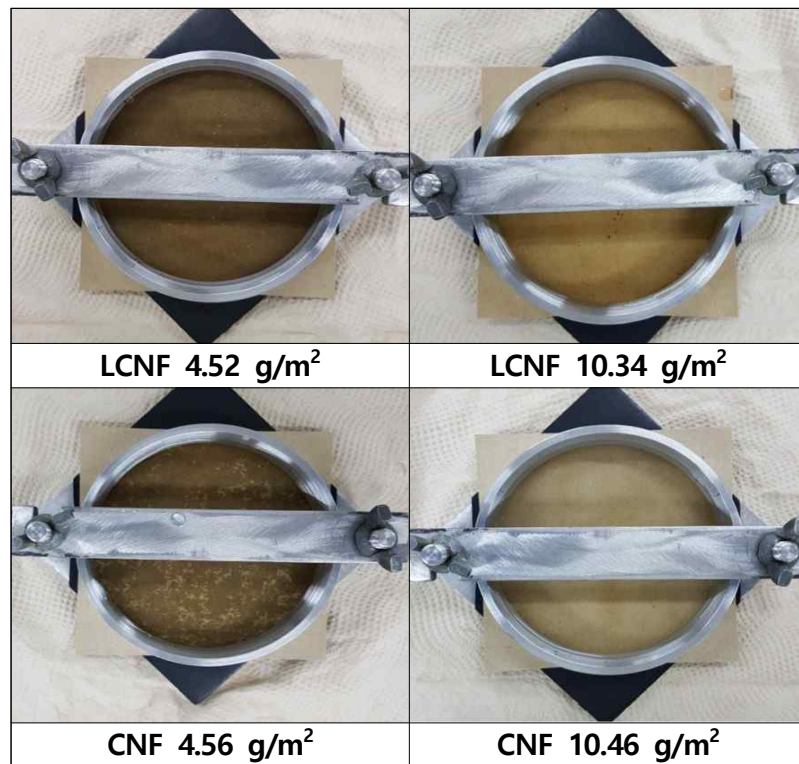


Fig. 33. Images of linerboard after 10 seconds after pouring water in Cobb test.

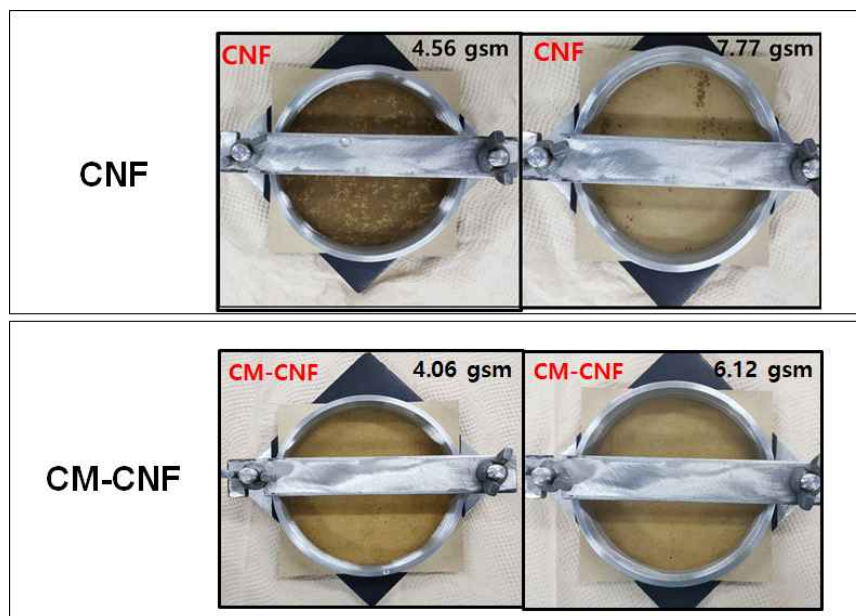


Fig. 34. Images of linerboard after 10 seconds after pouring water in Cobb test(CNF and CM-CNF coating).

Fig. 33, 34에서 볼 수 있었듯이 동일한 도공량 조건에서도 CNF 종류에 따라 도공지의 내수성은 상이하였다. 특성이 상이한 CNF 도공에 의한 콥 사이즈도 변화를 Fig. 35, 36에 나타내었다. Fig 35는 라이너지의 콥 사이즈도 변화를, Fig. 36은 백상도공원지의 콥 사이즈도 변화를 보여주고 있다.

CNF가 LCNF보다 더 낮은 도공량으로 콥 사이즈도를 급격히 감소시켰으며 10 g/m^2 이상 도공 시 콥 사이즈도를 약 30 g/m^2 까지 감소시켰다. CNF, LCNF, CM-CNF의 콥 사이즈도 감소율을 비교하였을 때 CM-CNF가 가장 효과적으로 콥 사이즈도를 감소시켰으며 LCNF의 콥 사이즈도 감소율이 가장 낮았다. 이러한 결과를 통하여 CNF의 형태학적 특성, 즉 CNF의 폭이 콥 사이즈도에 영향을 미쳤다고 사료된다. 가장 폭이 작은 CM-CNF가 효과적으로 원지의 표면을 덮고 공극을 메울 수 있었기 때문에 콥 사이즈도 감소율이 가장 높았으며 폭이 가장 큰 LCNF가 콥 사이즈도 감소율이 가장 낮았다.

CNF와 CM-CNF의 경우 약 6 g/m^2 수준의 도공량에서 콥 사이즈도가 급격히 감소하였으며 8 g/m^2 이상의 도공량에서 콥 사이즈도는 크게 변하지 않았다. CM-CNF가 더 적은 도공량으로도 내수성을 향상시킬 수 있었으며 LCNF는 약 $8 - 10 \text{ g/m}^2$ 정도가 도공되어야 70 g/m^2 의 콥 사이즈도를 나타내었다.

다른 CNF들과 달리 H-CNF의 경우 형태학적 특성이 콥 사이즈도 감소에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 볼 수 없으며 폭은 CNF보다 크지만 실란화로 소수화시켰기 때문에 매우 낮은 콥 사이즈도를 나타내었다. 물을 붓고 60초 후 물을 버리게 되면 도공지 표면에 물방울이 맺힌 상태였으며 거의 젖지 않았다. 내수성이 필요한 종이를 제조함에 있어서 소수화처리된 H-CNF 도공이 효과적일 것이며 약 10 g/m^2 수준까지 콥 사이즈도를 감소시킬 수 있었다. H-CNF는 도공량 6 g/m^2 이상에서 콥 사이즈도를 급격히 감소시켰으며 그 이상 도공될 때는 콥 사이즈도에 큰 변화가 없었다. 앞선 도공지의 표면화학특성과 연관지어 보면, H-CNF가

6 g/m² 이상 도공될 때 도공지의 접촉각이 90° 이상으로 높아졌으며 그 이하에서는 오히려 접촉각이 감소하였다. 또한 10 g/m² 이상까지 도공량을 높여도 접촉각은 100 - 120° 사이의 값을 나타냈으며 도공량 증가에 비례하여 접촉각이 증가하지는 않았다. 도공지의 내수성 역시 유사한 양상을 보이며 H-CNF 6 g/m² 도공량 조건에서 우수한 내수성을 나타내었다. 또한 도공량이 더 증가하여도 내수성에는 큰 차이가 없었으며 다양한 CNF 중 가장 적은 도공량으로 우수한 내수성을 지닌 도공지를 제조할 수 있었다.

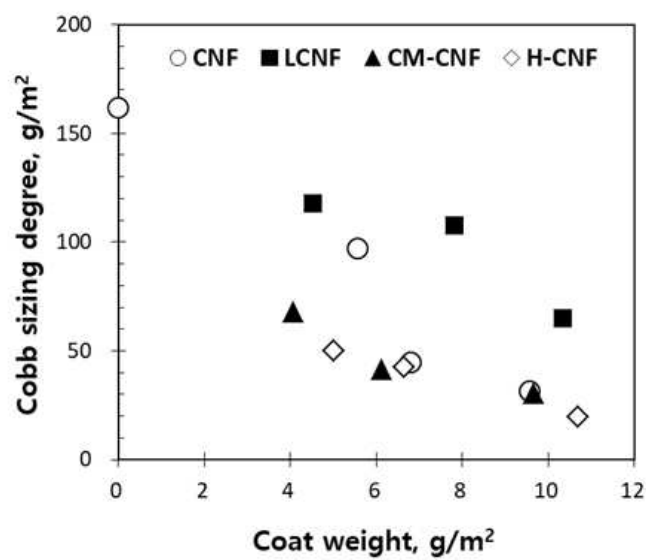


Fig. 35. Cobb value of linerboard by CNF coating.

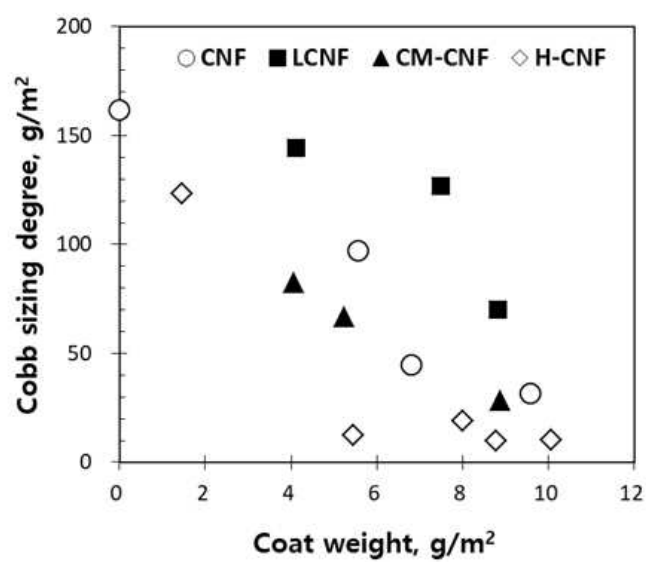


Fig. 36. Cobb value of woodfree base paper by CNF coating.

(나) 수분투과율(water vapor transmission rate, WVTR)

도공지의 배리어 특성 중 하나로 수분투과율, 즉 WVTR을 측정하였다. Fig 37, 38은 특성이 상이한 CNF 도공에 따른 WVTR 변화를 나타내고 있다. 도공량이 증가함에 따라 CNF 종류와 관계없이 WVTR은 감소하였으며 10 g/m² 이상 도공 시 라이너지는 약 66%, 백상도공원지는 55% 이상 감소하였다. CNF가 약 6 g/m² 이상 도공될 때 WVTR은 급격히 줄어들었으며 그 이상의 도공량에서는 WVTR 감소율이 크지 않았다.

CNF 간의 WVTR 감소율 차이는 거의 없었으며 CNF의 형태학적 특성이나 표면 화학적 특성 차이만으로는 수증기 투과를 효과적으로 막지 못하였다. CNF로 원지의 공극이 메워졌지만 확대해보면 CNF 사이에 작은 구멍들이 있었으며 이는 진공 오븐을 사용하여 기포를 제거하여도 없어지지 않았다. 이러한 매우 미세한 공극들을 통하여 수증기 입자가 도공지를 투과할 수 있으며 확산 등의 기작을 통하여 도공지를 투과할 수 있을 것으로 판단된다. CNF 도공을 통하여 WVTR은 최대 200 g/m²/day까지 감소하였고 기존 문헌에서 보고된 CNF 필름의 WVTR 수치인 234 g/m²/day¹⁸⁾와 유사한 수치였다. CNF 도공을 통하여 CNF 필름과 유사한 WVTR을 부여할 수 있었지만 PE 코팅지와 비교할 때 WVTR은 여전히 높은 수치였다. 따라서 WVTR을 감소시키기 위하여 라텍스 등을 사용하여 도공층 구조를 변화시키거나 다른 개질 방법을 사용하여 CNF를 제조할 필요가 있다고 판단되었다.

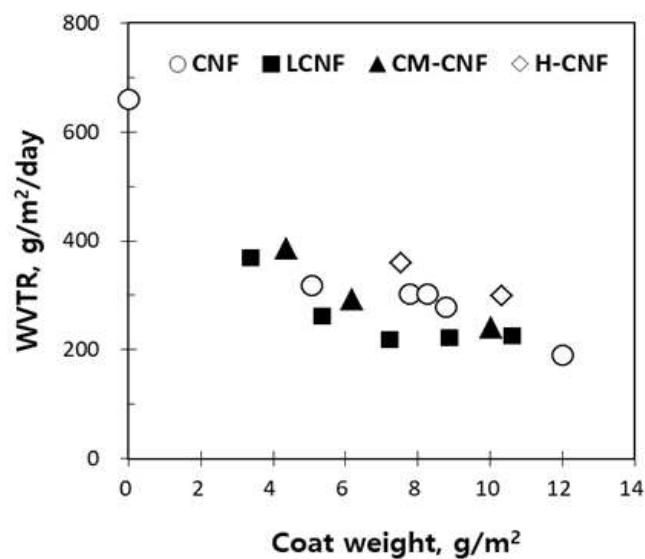


Fig. 37. Water vapor transmission rate of linerboard by CNF coating.

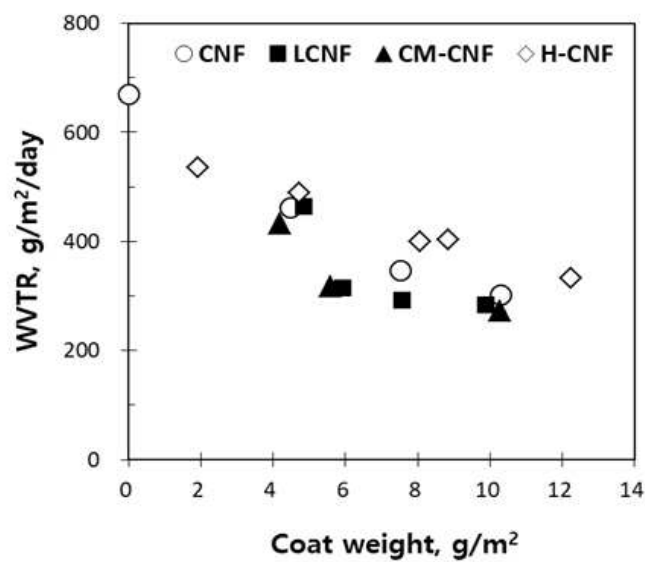


Fig. 38. Water vapor transmission rate of woodfree base paper by CNF coating.

(다) 산소투과율(oxygen transmission rate, OTR)

도공지의 또 다른 배리어 특성으로 산소투과율을 측정하였다. Fig 39, 40에서 볼 수 있듯이 각 CNF의 도공량이 증가함에 따라 산소투과율은 감소하였으며 최대 90% 이상 감소하였다. 10 g/m² 이상의 높은 도공량 수준에서 산소투과율은 감소하기 시작하였으며 CM-CNF가 가장 효과적으로 산소투과율을 감소시킬 수 있었다. CNF의 화학적 조성분보다 형태학적 특성이 산소투과율에 더 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 평균 폭이 작은 CM-CNF가 CNF, LCNF, H-CNF보다 더 종이 공극을 잘 메우고 커버리지가 우수하기 때문에 OTR 감소율이 가장 높은 것으로 판단된다.

CNF 및 CM-CNF를 도공하였을 때 도공량이 증가함에 따라 산소투과율은 90% 이상 감소하였으며 라이너지의 경우 특히 약 14 g/m² 수준의 높은 도공량에서는 약 5800 cm³/m²/day 까지 산소투과율을 감소시켰다. 백상도공원지는 라이너지보다 높은 산소투과율을 지니며 산소투과율을 감소시키기 위하여 더 많은 도공량을 필요로 하였다. 이는 두 원지의 공극 및 표면화학적 특성 차이로 인한 것으로 판단되었다.

산소투과율을 90% 이상 감소시켰지만 산소투과율 수치는 여전히 CNF 필름과 비교하였을 때 높은 수치를 나타내고 있다. 물과 달리 산소는 훨씬 작은 입자이기 때문에 산소의 투과를 막기 위하여는 도공층 구조를 변화시킬 필요가 있다고 판단되었다.

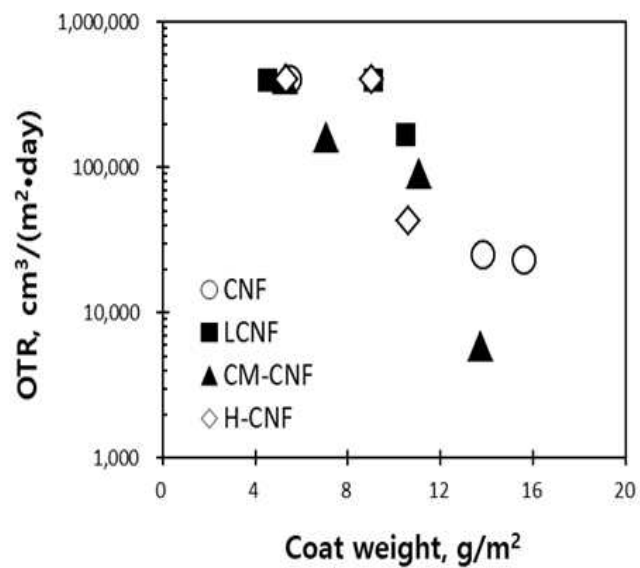


Fig. 39. Oxygen transmission rate of linerboard by CNF coating.

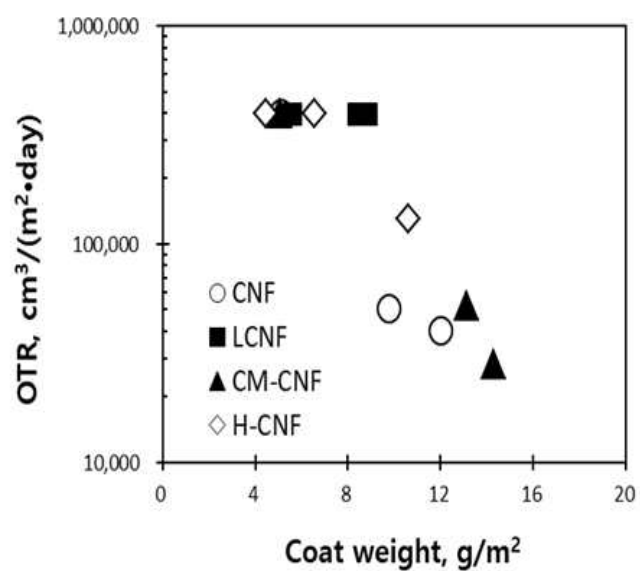


Fig. 40. Oxygen transmission rate of woodfree base paper by CNF coating.

5. 결론

PE 등과 같은 석유화학계 배리어 코팅제를 친환경 배리어 코팅제로 대체하고 고차단성을 지니는 지류 포장재를 개발하고자 셀룰로오스 나노 피브릴을 배리어 코팅제로 사용하여 종이 기재 위에 도공하여 배리어 특성을 평가하였다. 또한 도공지의 특성에 영향을 미치는 여러 인자들 중 도공량과 CNF 특성을 변화시켜 이에 따른 도공지의 구조적 특성, 기계적 특성, 배리어 특성을 평가함으로써 도공지의 특성에 영향을 미치는 인자를 구명하였다.

- 펄프 종류 및 CNF 개질에 따라 CNF의 형태학적 특성, 점도, 표면화학적 특성 등이 상이하였다. LCNF는 필름으로 제조 시 CNF 필름보다 높은 접착각을 나타냈으며 평균 폭도 약 68 nm로 CNF 중에서 가장 컸다. CM-CNF는 가장 작은 폭을 지녔으며 매우 높은 저전단 점도를 지녔다. 또한 H-CNF는 실란화로 인하여 가장 높은 표면 접착각을 나타내었다.
- CNF의 형태학적 특성 및 점도에 따라 동일한 도공 조건에서 도공량 및 도공적성에 차이가 있었다. 도공적성은 CNF 현탁액의 점도 특성에 영향을 받는 것으로 사료되며 저전단 점도가 낮은 CNF가 CM-CNF 보다 도공적성이 우수하였다. CNF 도공 시 원지와 비교하여 두께가 소폭 증가하였지만 도공량에 따른 두께 변화는 거의 없었으며 원지 표면에 CNF 도공층이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 도공지의 인장 강도 및 휨 강성은 원지와 비교하여 크게 변하지 않았으며 CNF 도공은 도공지의 기계적 특성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

- 도공량 및 CNF 특성은 도공지의 배리어 특성에 영향을 미쳤다. 걸리 투기도는 CM-CNF 도공 시 가장 크게 증가하였으며 CM-CNF가 가장 효과적으로 도공지의 투기도를 감소시켰다. 쿵 사이즈도 및 WVTR은 약 6 g/m^2 수준의 도공량 조건에서 원지 대비 55 - 75%까지 감소하였다. 쿵 사이즈도는 10 g/m^2 도공 시 약 10 g/m^2 까지 감소하였으며 수분투과율(WVTR)은 약 200-300 $\text{g/m}^2/\text{day}$ 까지 감소하였다. OTR은 도공량이 약 10 g/m^2 일 때 원지 대비 90% 이상 감소하였다. 특히 H-CNF 도공 시 매우 우수한 내수성을 나타내었다.
- 본 연구에서는 도공지의 배리어 특성에 영향을 미치는 CNF 특성 인자를 구명하였다. 물에 대한 저항성을 향상시키는데 가장 큰 영향을 미치는 인자는 CNF의 소수성이었으며, CNF의 형태학적 특성은 산소 투과저항성을 향상시키고 투기도를 감소시키는데 가장 큰 영향을 미치는 인자였다. 즉, 폭이 가장 작은 CM-CNF가 OTR 및 투기도를 가장 효과적으로 감소시켰다.
- CNF 개질을 통하여 상이한 특성을 가진 CNF를 제조하여 종이 기재 도공함으로써 물, 수증기, 산소 등에 대한 배리어 특성을 향상시킬 수 있었다. 고차단성 지류 포장재 개발에 있어서 친환경 소재인 CNF를 PE나 PVDC 등과 같은 석유화학계 소재를 대체할 수 있는 친환경 배리어 코팅제로 활용할 수 있을 것이라 사료된다.

참고문헌

1. Rastogi, V. K., and Samyn, P., Bio-based coatings for paper applications, *Coatings* 5(4):887-930 (2015).
2. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., and Lindström, T., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules* 8(6):1934 - 1941 (2007).
3. Missoum, K., Belgacem, M. N., and Bras, J., Nanofibrillated cellulose surface modification: A Review, *Materials* 6(5):1745 - 1766 (2013).
4. Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., and Kango, S., Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications, *Colloid Polymer Science* 292(1): 5 - 31 (2014).
5. Kirwan, M. J. (Ed.), *Paper and Paperboard Packaging Technology*, John Wiley & Sons, (2008)
6. Marsh, K., and Bugusu, B., Food packaging - roles, materials, and environmental issues, *Journal of Food Science* 72(3):R39-R55 (2007).
7. Kumar, V., Elfving, A., Koivula, H., Bousfield, D., and Toivakka, M., Roll-to-roll processed cellulose nanofiber coatings, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(12):3603-3613 (2016).

8. Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H., TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale* 3(1):71–85 (2011).
9. Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., and Pawlak, J. J., A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods, *Cellulose* 18(4):1097–1111 (2011).
10. Iwamoto, S., Lee, S. H., and Endo, T., Relationship between aspect ratio and suspension viscosity of wood cellulose nanofibers, *Polymer Journal* 46(1):73–76 (2014).
11. Park, H., Sim, K., Lee, J., and Youn, H. J., Modification of rheological properties of cellulose nanofibrils suspension by additives, *Journal of Korea TAPPI* 49(3):118–125 (2017).
12. Sim, K., Youn, H. J., and Jo, Y., Surface modification of cellulose nanofibrils by carboxymethylation and TEMPO-mediated oxidation, *Journal of Korea TAPPI* 47(2):42–52 (2015).
13. Besbes, I., Alila, S., and Boufi, S., Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content, *Carbohydrate Polymers* 84(3):975–983 (2011).
14. Fall, A. B., Lindström, S. B., Sundman, O., Ödberg, L., and Wågberg, L., Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions, *Langmuir* 27(18):11332–11338 (2011).

15. Iwatake, A., Nogi, M. and Yano, H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Composites Science and Technology* 68(9):2103–2106 (2008).
16. Tingaut, P., Zimmermann, T., and Lopez-Suevos, F., Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose, *Biomacromolecules* 11(2): 454–464 (2009).
17. Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M. and Paltakari, J., Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science* 126(S1): E448–E457 (2012).
18. Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø., and Gregersen, Ø., Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications, *Cellulose* 18(1):127–134 (2011).
19. Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S. and Stenius, P., Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose, *Cellulose* 13(6):665–677 (2006).
20. Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., and Tingaut, P., Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water, *Chemistry of Materials* 26(8): 2659–2668 (2014).
21. Zanini, M., Lavoratti, A., Lazzari, L. K., Galiotto, D., Pagnocelli,

M., Baldasso, C., and Zattera, A. J., Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension, *Cellulose* 24(2): 769–779 (2017).

22. Hook, R. J., A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes, *Journal of Non-crystalline Solids* 195(1-2):1–15 (1996).

23. Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., and Fleury, E., Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties, *Polymer* 45(5):1569–1575 (2004).

24. Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L. S., Malho, J. M., Ankerfors, M., Lindström, T., Ruokolainen, J., Laine, J., and Österberg, M., The behaviour of cationic nanofibrillar cellulose in aqueous media, *Cellulose* 18(5):1213–1226 (2011).

25. Im W., Lee S., Park H., Lee H. L., and Youn, H. J., Characteristics of cellulose nanofibrils by carboxymethylation pretreatment: Effect of the carboxyl contents, *Journal of Korea TAPPI* 48(6):195–202 (2016).

26. Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., and Oksman, K., Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form, *Cellulose* 17(1): 19–30 (2010).

27. Siró, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., and Lindström, T., Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps

on key properties. *Journal of Applied Polymer Science* 119(5):2652–2660 (2011).

28. Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., and Isogai, A., Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* 13(3):842–849 (2012).

29. Andresen, M., and Stenius, P., Water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobized microfibrillated cellulose, *Journal of dispersion science and technology* 28(6):837–844 (2007).

30. Lu, J., Askeland, P., and Drzal, L. T., Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer* 49(5):1285–1296 (2008).

31. Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., and Iwata, T., Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy, *Biomacromolecules* 10(9):2571–2576 (2009).

32. Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., and Sain, M., Cellulosic nanocomposites: a review, *Bioresources* 3(3):929–980 (2008).

33. Bréchet, Y., Cavaille, J. Y., Chabert, E., Chazeau, L., Dendievel, R., Flandin, L., and Gauthier, C., Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions, *Advanced Engineering Materials* 3(8):571 (2001).

34. Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., and Nogi, M., Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers,

Applied Physics A: Materials Science & Processing 81(6):1109–1112 (2005).

35. Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A. N., and Yano, H., Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix, Applied Physics Letters 87(24):243110 (2005).

36. Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K., Handa, K., Nakagaito, A. N., and Yano, H., Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites, Applied Physics Letters 88(13):133124 (2006).

37. Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Österberg, M. and Wågberg, L., Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures their surface properties and interaction with water, Langmuir 25(13):7675–7685 (2009).

38. Aulin, C., Gällstedt, M., and Lindström, T., Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, Cellulose 17(3):559–574 (2010).

39. Syverud, K., and Stenius, P., Strength and barrier properties of MFC films, Cellulose 16(1):75 – 85 (2009).

40. Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., and Isogai, A., Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation, Biomacromolecules 10(1):162–165 (2009).

41. Parry, R. T.(Ed.), Principles and applications of modified atmosphere packaging of foods, Springer Science & Business Media, Suffolk (2012).
42. Steven, M. D., and Hotchkiss, J. H., Comparison of flat film to total package water vapour transmission rates for several commercial food wraps, *Packaging Technology and Science* 15(1):17–27 (2002).
43. Aulin, C., and Ström, G., Multilayered alkyd resin/nanocellulose coatings for use in renewable packaging solutions with a high level of moisture resistance, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(7): 2582–2589 (2013).
44. Mousavi, S. M., Afra, E., Tajvidi, M., Bousfield, D. W., and Dehghani-Firouzabadi, M., Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard, *Cellulose* 24(7):3001–3014 (2017).
45. Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Laine, J., and Rojas, O. J., Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers, *Cellulose* 19(6):2179–2193 (2012).

Abstract

Study on Barrier Properties of the Coated Paper Depending on Characteristics of Cellulose Nanofibrils

Heetae Park

Program in Environmental Materials Science

Department of Forest Sciences

The Graduated School

Seoul National University

As the interest in bio-based materials and biodegradable materials has increased in packaging fields, packaging materials are being replaced by eco-friendly materials from petrochemical materials. Among packaging materials, paper and paperboard, which are biodegradable, recyclable, and environmentally-friendly, share the second largest portion. However, they have disadvantages such as poor resistances to moisture and water vapor. Therefore, it is necessary to overcome these disadvantages. In this study, it was intended to overcome the disadvantages of packaging paper and to improve the barrier properties by application of cellulose nanofibrils (CNF), which is a biodegradable and environmentally-friendly material as a barrier coating. The objective of this study is to develop a packaging paper which has the barrier property through cellulose nanofibrils coating by investigating the factors affecting the coatability of CNF and the barrier properties of the CNF-coated paper

with different characteristics of cellulose nanofibrils.

The CNF and lignocellulose nanofibrils (LCNF) were prepared from bleached kraft pulp and unbleached kraft pulp using a grinder. The carboxymethylated-CNF (CM-CNF) and hydrophobised-CNF (H-CNF) were also prepared by carboxymethylation of and silylation of CNF, respectively. The structural, mechanical and barrier properties of the CNF-coated paper with different properties were investigated. The coat weight was controlled using different gap size of the applicator. Gurley air permeability, Cobb value, water vapor transmission rate (WVTR), and oxygen transmission rate (OTR) of the CNF-coated paper were evaluated as barrier properties.

Morphology, low shear viscosity and surface chemical properties of CNF were different depending on the used pulp type and chemical modification. The average width of CM-CNF was the smallest (about 15 nm) and the LCNF had the largest width (about 68 nm). The CM-CNF suspension had the highest low shear viscosity, and H-CNF had the highest water contact angle among the various type of CNF used in this study. The coat weight was affected a little bit by CNF types, which the coat weight of CM-CNF was lower compared to others because of high low shear viscosity of the suspension.

All kinds of CNF coating improved the barrier properties of the paper, in particular, when the coat weight was increased. In addition, the characteristics of CNF had influenced the properties of the coated paper. The Gurley air permeability was reduced most greatly by CM-CNF coating. The Cobb value was reduced to about 10 g/m² when the coat weight was 10 g/m² and it means an excellent water resistance. In particular, H-CNF had the most effective effect on the reduction in Cobb value. By coating of CNF with about 10 g/m², the

water vapor transmission rate (WVTR) decreased by up to 65% and oxygen transmission rate (OTR) decreased by more than 90%. The hydrophobicity of CNF was the most important factor for the barrier to water, and the morphological property of CNF was the most important factor for OTR and air permeability.

In this study, various barrier properties against air, water, water vapor, and oxygen have been evaluated using different types of CNF and coat weight. Consequently, the factors influencing barrier properties of CNF-coated paper were determined and the optimum coat weight to impart barrier property was proposed. These results suggested that CNF can be used as an environmental-friendly barrier coating material for paper-based packaging.

Keywords : Barrier coating, Barrier property, Cellulose nanofibrils, Coatability, Coat weight, Packaging paper

Student number : 2016-23476

감사의 글

지난 시간을 돌이켜보면 2년 동안의 석사 과정 동안 정말 많은 경험을 하였습니다. 한 학기 동안 제지,셀룰로오스공학실에서 아르바이트를 하면서 제곤이형, 규정이형에게 실험하는 법을 배우던 때가 떠오릅니다. 제가 석사학위논문을 쓰게 되는 날이 오다니, 아직도 실감이 나지 않습니다. 이 석사학위논문이 완성되기까지 너무나도 많은 분들의 도움이 있었고 너무나 감사드립니다.

항상 웃으시며 학생들에게도 긍정적인 에너지를 나눠주시는 여환명 교수님, 환경재료과학 전공의 발전을 위해 항상 힘쓰시는 김현중 교수님, 학생들과 소통하고 많은 조언을 해주시는 최인규 교수님, 항상 열심히 최선을 다하는 모습을 보여주어 모범이 되는 오정권 교수님, 평창에서도 과의 발전을 위하여 노력하시고 긍정적인 최준원 교수님, 매주 랩미팅 때마다 많은 조언을 해주시고 2년 동안 저에게 많은 가르침을 주셨던 이학래 교수님. 그리고 마지막으로 저의 지도교수이신 윤혜정 교수님께 감사의 말씀을 올립니다.

특히 저의 석사 과정을 잘 끝마치게 해주신 윤혜정 교수님께 정말 감사드립니다. 제가 실수하거나 게을러질 때에도 항상 제가 다른 길로 벗어나지 않게 저를 올바른 길로 잡아주신 교수님. 제가 교수님 말을 잘 듣지 못한 것 같아 죄송하기도 합니다. 교수님이 저에게 해준 말들을 절대 잊지 않고 실천하여 다른 사람들에게 도움을 주고 제 자신에게 부끄럽지 않은 사람이 되도록 하겠습니다. 2년 동안 정말 고생 많으셨고 저 역시 사회에 나가서도 대학원 생활 동안 배운 것을 잊지 않고 항상 노력하는 제자가 되겠습니다. 선배들을 본받고 후배들에게 모범이 되는 졸업생이 되겠습니다.

대학원 동기인 석호형과 현지에게도 정말 감사합니다. 두 사람이 있었기에 제가 무사히 석사 과정을 마칠 수 있었다고 생각합니다. 항상 선배들을 챙기고 웃는 모습으로 대하는 석호형. 자기 주장이 뚜렷하시고 항상 배우려고 하는 자세를 보고 저도 많은 것을 배울 수 있었습니다.

석사 과정이 끝나고도 많이 연락하며 지내면 좋겠습니다. 세 명 중에 막내로 들어와서 많이 힘들었을 현지야. 성격이 좋고 친화력이 좋아서 모든 사람들과 두루두루 친하게 지내는 모습을 보고 부럽기도 하고 대단하다고도 생각했어. 힘든 일도 많이 있었겠지만 좋은 일만 추억으로 남기고 갔으면 좋겠어. 박사 과정은 더 힘들 수도 있겠지만 지금처럼 항상 긍정적으로 생각하는 마인드를 계속 가지고 간다면 분명 좋은 결과가 있을 거라고 믿어. 파이팅하고 힘들 땐 언제든 연락하렴. 두 사람이 있었기에 저도 대학원 과정을 좋은 추억만 가지고 갑니다. 꼭 성공하여 나중에 다시 만나길 바랍니다.

새로운 랩장 신영이와 신입생 심엽이. 많은 시간을 함께하지는 못했지만 너희 둘이 우리 실험실로 와주어서 너무 고맙고, 너희가 있기에 나도 아무 걱정 없이 졸업할 수 있을 것 같아. 앞으로도 연구 열심히 하고 연구뿐만 아니라 더 많은 것을 배워서 나갔으면 좋겠어.

제가 처음 석사 과정으로 들어왔을 때 정말 많은 도움을 주셨고 조언을 아끼지 않았던 제곤이형과 규정이형에게도 감사드립니다. 연구실 생활에 대하여 많이 배울 수 있었고 실험 방법이나 피피티 만들기, 다른 사람에게 표현하는 방법 등 세세한 것들까지도 배울 수 있어서 아르바이트 기간이 정말 보람 있었고 덕분에 제가 제지 셀룰로오스공학실에 들어오게 될 수 있었던 것 같습니다.

환경재료과학 전공 있는 다른 실험실의 대학원생 분들에게도 정말 많은 도움을 받았고 감사드립니다. 또한 저희 실험실과 각별한 관계인 제지과학실 선후배님들에게도 감사 인사드립니다. 항상 웃으시고 저와 많은 이야기를 나누었던 완희형, 볼 때마다 정말 아는 것이 많다고 느껴지는 규덕이형, 랩장이자 연구의지가 불타는 지홍이, 타지에서 왔지만 항상 열심히 하고 뭐든지 배우려는 자세를 가지고 있는 Araz와 Zhenghui, 제지과학실 막내지만 일을 너무 잘하는 수진이. 그리고 박사의 모범을 보여주는 신재영 박사님과 최근 저희 연구실에서 일하게 되신, 항상 저희들을 정말 잘 챙겨주시는 희내누나에게도 감사드립니다. 또한 샘플을 분양 해주시거나 학회에서 많은 것을 생각하게 해주시는 제지 셀룰로오스공학

실 선배님들께도 감사드립니다. 제 논문은 과제가 있었기에 완성될 수 있었고 논문 주제에 알맞은 연구를 할 수 있게 해주신 산림과학원 이선영 연구관님, 권재경 박사님께도 감사 인사드립니다.

마지막으로 저의 석사과정을 기다려준 사랑스러운 여자친구와 저를 믿고 항상 응원해주시고 잘 해낼거라고 격려해주신 부모님께 너무나 감사드립니다. 다들 너무나 소중한 분들이고 석사 과정을 통하여 학문적인 것뿐만 아니라 더 많은 것들을 배워갑니다. 다시 한 번 감사드립니다.